



Pro gradu -tutkielma
Meteorologia

TROPOMI-satelliitti-instrumentin typpidioksidimittausten validointi Pandora-maa-aseman avulla

Henrik Virta

15.5.2020

Ohjaajat: apul.prof. Leena Järvi
FT Iolanda Ialongo

Tarkastajat: apul.prof. Leena Järvi
FT Iolanda Ialongo

HELSINGIN YLIOPISTO
ILMAKEHÄTIETEIDEN MAISTERIOHJELMA

PL 64 (Gustaf Hällströmin katu 2a)
00014 Helsingin yliopisto

*"Tie vain jatkuu jatkumistaan
ovelta mistä sen alkavan näin.
Nyt se on kaukana edessäpäin,
jos voin, sitä joudun seuraamaan
jaloin innokkain vaeltaen
kunnes se taas tien suuremman kohtaa
paikassa johon moni polku johtaa.
Mihin sitten? Tiedä en."*

— J.R.R. Tolkien: Sormuksen ritarit (1973)
(suom. Panu Pekkanen)

Tiedekunta — Fakultet — Faculty		Koulutusohjelma — Utbildningsprogram — Education programme	
Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta		Ilmakehätieteiden maisteriohjelma	
Tekijä — Författare — Author Henrik Virta			
Työn nimi — Arbetets titel — Title TROPOMI-satelliitti-instrumentin tyypidioksidimittausten validointi Pandora-maa-aseman avulla			
Opintosuunta — Studieinriktning — Study track Meteorologia			
Työn laji — Arbetets art — Level Pro gradu -tutkielma	Aika — Datum — Month and year 15.5.2020	Sivumäärä — Sidoantal — Number of pages 57 sivua	
Tiivistelmä — Referat — Abstract <p>TROPOMI eli <i>TROPOspheric Monitoring Instrument</i> on lokakuussa 2017 Sentinel-5 Precursor -satelliitin mukana laukaistu spektrometri, joka mittaa useiden eri ilmakehän hivenkaasujen pitoisuuksia, aerosoleja sekä pilviä. Se on samalla myös uusin ja resoluutioltaan tarkin tyypidioksidin (NO₂) pitoisuuksia mittaava satelliitti-instrumentti. NO₂:ta havainnoivien satelliitti-instrumenttien mittaukset perustuvat ilmakehästä siroavaan auringon valoon, minkä perusteella niiden algoritmit laskevat ilmakehässä olevien NO₂-molekyylien lukumäärän käyttäen apuna erilaisia syötetietoja. Saadussa tuloksessa on tämän vuoksi paljon erilaisia virhelähteitä, minkä vuoksi satelliitti-instrumenttien mittausten oikeellisuutta seurataan jatkuvasti vertaamalla niitä erilaisiin referenssiaineistoihin. Tällaista seurantaa kutsutaan myös instrumentin validoinniksi, ja se on erityisen tärkeää uusien instrumenttien kuten TROPOMIn tapauksessa.</p> <p>Tässä työssä validoidaan TROPOMIn NO₂-mittaukset käyttäen Helsingin Kumpulassa sijaitsevan Pandora-referenssi-instrumentin mittauksia. Tämän lisäksi TROPOMIn herkkyyttä lähellä maanpintaa tapahtuville pitoisuusvaihteluille arvioidaan vertaamalla sen mittauksia Kumpulassa sijaitsevan <i>in situ</i>-ilmanlaatuaseman mittauksiin. Lopuksi arvioidaan TROPOMIn ja Pandoran mittausten ja niiden välisen vastaavuuden riippuvuutta rajakerroksen paksuudesta ja siellä vallitsevasta tuulesta. Tutkimus ajoittuu 19.4.–29.9.2018 väliselle ajalle.</p> <p>Vertailuissa tarkastellaan erityisesti instrumenttien mittausten välisiä eroja (TROPOMI–Pandora) ja niiden keskiarvoa, erojen suhteellisia arvoja (suhteessa Pandoraan) ja niiden mediaania, sekä mittausten välistä Pearsonin korrelaatiokerrointa. Näiden tunnuslukujen riippuvuutta ajasta tarkastellaan eripituisia aikavälejä kattavien aikasarjojen avulla.</p> <p>Tulosten mukaan TROPOMIn ja Pandoran mittausten välinen Pearsonin korrelaatiokerroin on 0,66 ja niiden välisten suhteellisten erojen mediaani 12,1 %. Tätä voidaan pitää hyvänä tuloksena, sillä TROPOMille asetettu suhteellisten erojen tavoite on enintään 30 %. Positiivinen arvo on kuitenkin epätyypillinen kaupungissa tehtävälle validoinnille, mikä voi tarkoittaa Kumpulan alueen edustavan pitoisuuksiltaan enemmän tausta-aluetta kuin tyypillistä kaupunkiympäristöä. Mittausten välisen korrelaation havaittiin riippuvan rajakerroksen paksuudesta, mikä voi johtua TROPOMIn tulkinta-algoritmin käyttämästä NO₂:n pystyprofiilista tai paksussa rajakerroksessa tapahtuvasta voimakkaammasta sekoittumisesta. Asian selvittäminen edellyttää kuitenkin lisätutkimuksia. Lopuksi TROPOMIn todettiin olevan herkkä viikon- ja päivänsisäisille pitoisuusvaihteluille Pandora-instrumenttiin verrattuna, mikä on lupaava tulos TROPOMIn mahdollisten ilmanlaadun seurantaan liittyvien sovellusten kannalta.</p> <p>TROPOMIn parantuneen resoluution vaikutus on tutkimuksessa nähtävissä aiempiin instrumentteihin verrattuna parantuneena korrelaationa ja positiivisempina mittauseroina, sekä herkkyytenä päivänsisäisille pitoisuusvaihteluille. TROPOMIn voidaankin odottaa tulevaisuudessa lisäävän satelliittipohjaisten NO₂-mittausten käyttökohteita.</p>			
Avainsanat — Nyckelord — Keywords TROPOMI, Pandora, validointi, tyypidioksidi, kaukokartoitus, satelliitti, ilmanlaatu			
Säilytyspaikka — Förvaringsställe — Where deposited E-thesis			
Muita tietoja — övriga uppgifter — Additional information			

Sisällysluettelo

1	Johdanto	1
2	Typpidioksidi ilmakehässä	3
2.1	Ilmakehän koostumus ja rakenne	3
2.2	Typhen oksidit	5
2.2.1	Kemia	5
2.2.2	Vaikutukset	8
3	Typpidioksidin mittaaminen	9
3.1	<i>In situ</i> -mittaukset	9
3.2	Satelliittimittaukset	10
3.2.1	Mittausteoria	11
3.2.2	TROPOMI-instrumentti	14
3.2.3	TROPOMI-instrumentin validointi	16
4	Aineisto ja menetelmät	19
4.1	Käytetty aineisto	19
4.1.1	TROPOMI-instrumentin mittaukset	19
4.1.2	Helsingin Pandora-aseman mittaukset	20
4.1.3	Kumpulan ilmanlaatuaseman mittaukset	21
4.1.4	Uusanalyysiaineisto	22

4.2	Menetelmät	23
4.2.1	Pitoisuuskartat	23
4.2.2	Mittausten valinta samaan aikaan ja paikkaan	24
4.2.3	Tilastollinen vertailu	24
4.2.4	Rajakerroksen tuulen määrittäminen	26
5	Tulokset	28
5.1	Pääkaupunkiseudun pitoisuudet	28
5.2	TROPOMIn ja Kumpulan Pandora-aseman mittauksen vertailu . . .	30
5.2.1	Kvalitatiivinen vertailu	30
5.2.2	Kvantitatiivinen vertailu	35
5.3	Aikasarjat	41
6	Johtopäätökset	46
	Kirjallisuusluettelo	48

1. Johdanto

Ilmakehän alimman osan, troposfäärin, kemiallista koostumusta on perinteisesti mitattu erilaisilla *in situ* -menetelmillä kuten maanpäällisillä mittausasemilla tai sääpallujen kuljettamilla luotaimilla (Holloway ja Wayne, 2010). Tällaisten mittausten haittapuolena on kuitenkin niiden huono maantieteellinen kattavuus, sillä ne antavat tietoa ainoastaan mittauspaikan välittömän ympäristön tilasta. Vaihtoehtona *in situ* -mittauksille ovat erilaiset kaukokartoitusmenetelmät, joita käyttäen mittauslaitteen ei tarvitse olla suoraan kosketuksissa mitattavaan kohteeseen. Tällaisia menetelmiä hyödyntäviin mittauslaitteisiin lukeutuvat myös Maata kiertävien satelliittien eli tekokuiden kuljettamat instrumentit, jotka tekevät mittauksensa käytännössä ilmakehän ulkopuolelta. Satelliitti-instrumenttien merkittävimpana etuna suhteessa *in situ* -laitteisiin voidaan pitää niiden suurta alueellista kattavuutta, sillä yksi sopivalla radalla kiertävä satelliitti-instrumentti kykenee kartoittamaan koko maapallon jopa yhdessä päivässä.

Satelliitti-instrumenttien tekemät mittaukset perustuvat kaukokartoitukseen, mikä tarkoittaa etteivät ne voi havainnoida tutkittavana olevaa suuretta kuten jonkin ilmakehän kaasun pitoisuutta suoraan. Sen sijaan tutkittavan suureen arvo on määritettävä jonkin toisen suureen mittausten perusteella, joka ilmakehän kemiallista koostumusta määritettäessä on ilmakehästä siroavan sähkömagneettisen säteilyn vuoksi. Ilmakehässä olevat kaasumolekyylit ja pienhiukkaset absorboivat ja sirottavat säteilyä, mikä heikentää ilmakehän läpi kulkevan säteilyn vuota. Jos niiden vaikutus säteilyn kulkuun tunnetaan, voidaan jonkin tietyn kaasun molekyylien lukumäärä ilmakehässä laskea säteilyvuon mittausten perusteella. Käytännössä tällaisen käänteisongelman ratkaisua vaikeuttaa kuitenkin usea eri tekijä, kuten ilmakehässä tapahtuva monisirona, usean eri kaasun samanaikainen absorptio samoilla aallonpituusväleillä, maanpinnan ajassa ja paikassa vaihtelevat heijastusominaisuudet, ja tutkittavan kaasun molekyylien vaihteleva pystysuuntainen jakauma ilmakehässä. Nämä tekijät otetaan tyypillisesti huomioon erilaisilla malleilla ja syötetiedoilla, joihin sisältyvät epävarmuudet kasvattavat myös tuloksena saatavan kaasun pitoisuu-

den epävarmuutta. Tämän vuoksi satelliitti-instrumenttien mittausten oikeellisuutta seurataan jatkuvasti vertaamalla niitä erilaisten referenssi-instrumenttien mittauksiin. Tällaista vertailua kutsutaan myös validoinniksi, ja se on erityisen tärkeää uusien instrumenttien tapauksessa.

Tämän työn tavoitteena on validoida vuoden 2017 lopulla laukaistun TROPOMI-satelliitti-instrumentin (*TROPospheric Monitoring Instrument*) typpidioksidin (NO_2) pitoisuusmittaukset vertaamalla niitä Helsingin Kumpulassa sijaitsevan Pandora-referenssi-instrumentin mittauksiin. Tämän lisäksi TROPOMIn herkkyyttä lähellä maanpintaa tapahtuville pitoisuusvaihteluille selvitetään vertaamalla sen mittauksia Kumpulassa sijaitsevan ilmanlaatuaseman mittauksiin. Vertailut tehdään käyttäen erilaisia tilastollisia menetelmiä, minkä lisäksi Kumpulan alueen pitoisuuksia suhteessa koko Helsingin alueen pitoisuuksiin arvioidaan erilaisten pitoisuuskarttojen avulla. Lopuksi työssä tutkitaan tuulen aiheuttaman NO_2 :n päästöjen advektion ja rajakerroksen paksuuden vaikutusta mittauksiin ja niiden väliseen vastaavuuteen uusanalyysiaineiston avulla. Tutkimus ajoittuu vuoden 2018 huhtikuun ja syyskuun väliselle aikavälille, ja se on osa Ilmatieteen laitoksen Avaruus- ja kaukokartoituskeskuksen HIGHVAL-projektin toimintaa.

Luvussa 2 käydään lyhyesti läpi ilmakehän koostumus ja rakenne sekä aurion säteilyn kulku ilmakehän läpi, jonka jälkeen typen oksidien ($\text{NO} + \text{NO}_2$) rooli ilmakehän kemiassa sekä niiden terveys- ja ilmastovaikutukset selitetään tarkemmin. Luvussa 3 käydään läpi typpidioksidin *in situ*- ja kaukokartoitusmenetelmiä, painotuen erityisesti satelliittimittausten teoriaan. Kappaleen lopuksi kerrotaan tarkemmin TROPOMI-instrumentista ja sen validoinnista. Luvussa 4 käydään läpi työssä käytetty aineisto ja mittauslaitteet, sekä eri instrumenttien mittausten vertailussa käytetyt menetelmät. Luvussa 5 esitetään työn tulokset, jotka tiivistetään lopuksi luvussa 6 suhteessa työn alkuperäisiin tavoitteisiin.

2. Typpidioksidi ilmakehässä

2.1 Ilmakehän koostumus ja rakenne

Maapallon ilmakehä on kaasukehä, jota maan painovoima pitää planeetan ympärillä. Se koostuu pääosin tuestä (N_2 , 78 %), hapestä (O_2 , 21 %) ja argonista (Ar, 0,9 %), sekä vesihöyrystä jonka osuus vaihtelee 0–3 % välillä (Seinfeld ja Pandis, 2006). Lisäksi ilmakehässä on niin kutsuttuja hivenkaasuja, joiden yhteenlaskettu osuus on alle prosentin. Pienestä määrästäan huolimatta näillä hivenkaasuilla on tärkeitä rooleja maapallon ilmastossa ja ilmakehän kemiallisissa prosesseissa. Tällaisia kaasuja ovat esimerkiksi hiilidioksidi, metaani, otsoni, CFC-yhdisteet ja typen oksidit. Kaasujen lisäksi ilmakehässä on myös suspensiossa olevia pienhiukkasia eli aerosoleja, jotka esimerkiksi viilentävät ilmastoa sirottamalla auringon säteilyä ja toimivat erilaisten kaasujen, varsinkin vesihöyryn, tiivistymisytiminä niiden muuttuessa nesteeksi.

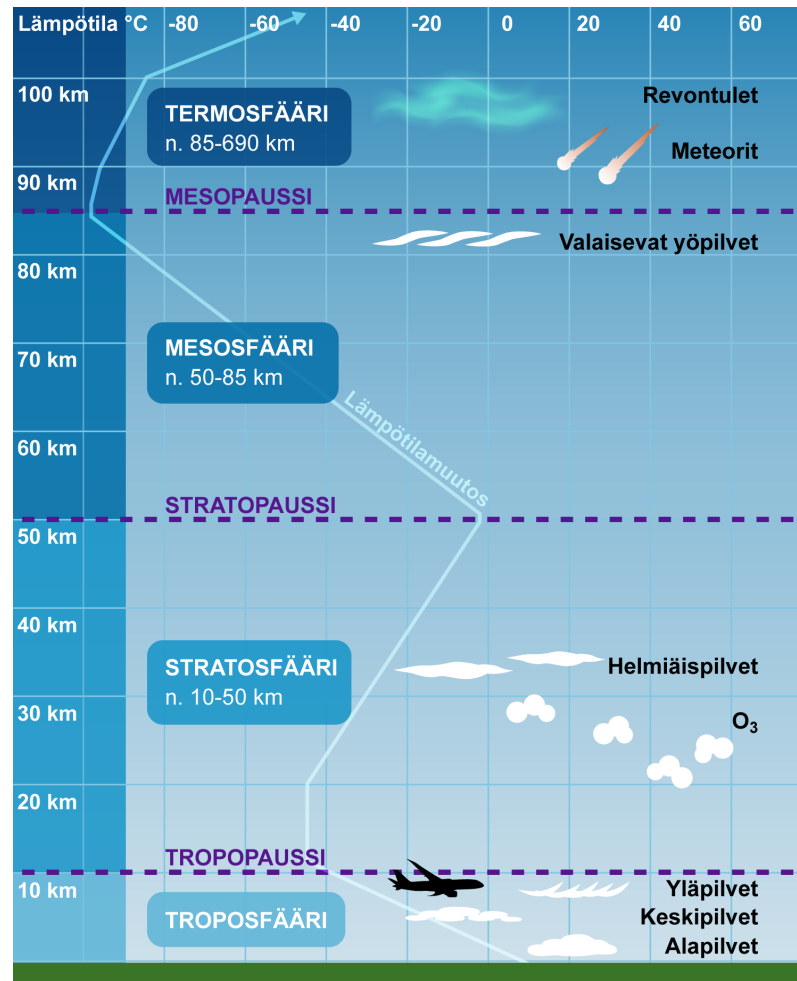
Valtaosa ilmakehässä tapahtuvista fysikaalisista ja kemiallisista prosesseista on suoraan tai välillisesti seurausta auringon säteilyn absorptiosta ilmakehään ja maanpintaan. Kemian kannalta ilmakehä on valokemiallinen reaktori, jonka endotermisten reaktioiden vaatima energia tulee auringon säteilyn absorptiosta eri ilmakehän molekyyliin. Auringon aiheuttama maanpinnan epätasainen lämmitys puolestaan aikaansaa vaakasuuntaisia paine-eroja, jotka toimivat sääilmiöiden alkuunpanevana voimana. Lisäksi auringon säteilyn absorptio ilmakehän molekyyliin ja maanpintaan toimii perustana ilmakehän perinteiselle jaolle eri kerroksiin niiden pystysuuntaisen lämpötilajakauman perusteella (kuva 2.1).

Ilmakehän uloimmalla kerroksella, eksosfäärillä, ei ole varsinaista ylärajaa, ja sen alaraja on määritelty korkeudeksi jolta 1/e-osa ($\approx 36,8\%$) kaikista tarpeeksi energisistä (eli pakonopeuden saavuttaneista) ilmakehän hiukkasista pystyy karkaamaan avaruuteen törmäämättä matkallaan muihin ilmakehän hiukkasiin (Holloway ja Wayne, 2010). Eksosfäärin alapuolella on termosfääri, jossa lämpötila kasvaa voimakkaasti ylöspäin. Tämä johtuu lähinnä ilmakehän happimolekyyleistä, jotka ab-

sorboivat auringon lyhytaaltoisinta säteilyä aina noin 200 nm asti (Seinfeld ja Pandis, 2006). Termosfäärin alapuolisessa mesosfäärissä ei tapahdu merkittävää absorptiota, minkä vuoksi lämpötila laskee siellä ylöspäin ideaalikaasun tilanyhtälön mukaisesti (ylöspäin matalampaan paineeseen nouseva ilma laajenee, tekee työtä ympäristöönsä ja jäähtyy).

Mesosfäärin alapuolella on stratosfääri, missä lämpötila jälleen nousee ylöspäin. Kuten termosfäärissä, myös stratosfäärissä tämä lämpötilan nousu on seurausta auringon säteilyn absorptiosta. Stratosfäärissä sijaitsee nimittäin suurin osa ilmakehän otsonimolekyyleistä, joiden muodostama kerros absorboi auringon säteilyä noin 200–290 nm aallonpituusvälillä (Seinfeld ja Pandis, 2006). Yhdessä termosfäärin happimolekyylien kanssa ne suojelevat maapallon ilmakehän alimmassa osassa sijaitsevaa biosfääriä auringon haitalliselta korkeaan energiseltä ultraviolettisäteilyltä (UV). Pystysuuntaisen lämpötilajakaumansa vuoksi stratosfääri on lisäksi hyvin stabiili, eikä siellä siten esiinny voimakkaita pystyliikkeitä. Tämän takia stratosfääriin asti kulkeutuvat yhdisteet pysyvät siellä yleensä pitkiä aikoja ennen kulkeutumistaan takaisin alapuolella olevaan troposfääriin.

Ilmakehän alin osa on nimeltään troposfääri tai ”sääkehä”, sillä valtaosa maapallon sääilmiöistä rajoittuu sen alueelle. Ilmakehä ei absorboi troposfäärissä voimakkaasti, minkä vuoksi lämpötila laskee siellä jälleen ylöspäin. Maanpinta puolestaan absorboi auringon jäljellä olevaa säteilyä suhteellisen tehokkaasti, ja pinnasta lämpö johtuu myös välittömästi sen yläpuolella olevaan ilmaan. Tästä lämmityksestä johtuen troposfäärin alaosa on usein päiväsaikaan epästabiili, mikä johtaa tehokkaaseen pystysuuntaiseen konvektioon ja sekoittumiseen. Tämä jakaa troposfäärin edelleen kahteen osaan: maanpinnan yläpuoliseen rajakerrokseen ja sen yläpuolella olevaan niin kutsuttuun vapaaseen troposfääriin. Pystysuuntainen sekoittuminen on voimakkainta rajakerroksessa, missä esimerkiksi lämpö, kosteus, liikemäärä ja ilman saasteet leviävät tasaisesti. Rajakerros onkin määritelty siksi troposfäärin osaksi, joka vastaa maan pinnalta peräisin oleviin pakotteisiin noin tunnin kuluessa (Stull, 1988). Sitä ja sen yläpuolista vapaata troposfääriä erottaa tyypillisesti lämpötilainversio, mikä toimii tehokkaana esteenä pystysuuntaisille liikkeille. Vapaa troposfääri onkin siten suhteellisen ”vapaa” maanpinnan vaikutuksista. Rajakerroksen paksuus vaihtelee suuresti vuorokauden- ja vuodenajan mukaan, mutta on tyypillisesti noin sadan metrin ja kolmen kilometrin välillä (Stull, 1988).



Kuva 2.1: Ilmakehän pystysuuntainen rakenne ja lämpötilajakauma (e-Oppi Oy, 2019).

2.2 Typen oksidit

2.2.1 Kemia

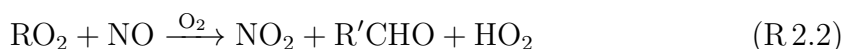
Typen oksideilla eli NO_x -yhdisteillä tarkoitetaan kaasumaisia typpimonoksidia (NO) ja typpidioksidia (NO_2). Pääosa typen oksidien nykyisistä päästöistä syntyy fossiilisten polttoaineiden palamisen sivutuotteena (taulukko 2.1), kun polttoaineessa oleva orgaaninen typpi hapettuu tai N_2 - ja O_2 -molekyylit reagoivat keskenään palamiskammion korkeissa lämpötiloissa (Jacob, 1999). Biomassan poltto ja salamointi muodostavat NO_x -yhdisteitä samalla korkean lämpötilan mekanismilla, kun taas maaperän bakteerit tuottavat typen oksideja nitrifikaation ja denitrifikaation tuloksena. Suurin osa näistä päästöistä on alun perin typpimonoksidin muodossa.

Troposfäärin kemia on erilaisten hapettumisreaktioiden hallinnoima (Jacob, 1999). Tärkeimpänä päiväsaikaisena hapettimena toimii hydroksyyli- radikaali (OH),

Taulukko 2.1: Troposfääristen typen oksidien typpiekvivalentit päästöt vuonna 2000 (Dentener ym., 2001). Osa- ja kokonaispäästöt ovat samansuuruisia myös globaalien kemiamallien TM5 ja TM5-MP käyttämissä päästötietokannoissa (Huijnen ym., 2010; Williams ym., 2017).

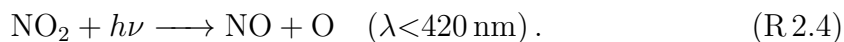
Päästölähteet	Päästöt [Tg N a^{-1}]
Fossiiliset polttoaineet	33,0
Lentoliikenne	0,7
Biomassan poltto	7,1
Maaperän bakteerit	5,6
Salamointi	5,0
Kuljetus stratosfääristä	<0,5
Yhteensä	51,9

joka aloittaa esimerkiksi hiilimonoksidin (CO), metaanin (CH_4) sekä metaania monimutkaisempien hiilivetyjen (RH) hapettumisreaktioketjut. Typpimonoksidi osallistuu näihin reaktioihin hapettumalla samalla typpidioksidiksi. Hiilivedyille voidaan esimerkiksi yleisesti kirjoittaa (Seinfeld ja Pandis, 2006)



missä R- ja R'-merkinnöillä erotetaan kahta eri alkyyliryhmää. NO :n hapettumisen seurauksena yllä olevat reaktiot eivät siis kuluta OH-molekyylejä, mikä on tärkeää troposfäärisen OH-pitoisuuden kannalta.

Reaktiossa (R 2.3) syntynyt NO_2 on valokemiallisesti labiili ja hajoaa auringon säteilyn vaikutuksesta takaisin NO :ksi reaktiossa



Välillä 300–370 nm yli 90 % kaikista fotonin absorboivista NO_2 -molekyyleistä hajoaa NO :ksi ja O :ksi (Seinfeld ja Pandis, 2006). NO_2 absorboi siis juuri sillä aallonpituusalueella, millä auringon säteilyä on troposfäärissä saatavilla ($>290 \text{ nm}$, kappale 2.1). Yllä olevassa reaktiossa syntynyt happiatomi reagoi suurella todennäköisyydellä happimolekyylin kanssa muodostaen otsonia reaktiossa



missä M on reaktiossa syntyvän ylimääräisen energian pois kuljettamiseksi tarvittava

molekyyli (N_2 tai O_2). Syntynyt O_3 voi edelleen reagoida typpimonoksidin kanssa:



Reaktiot (R 2.4)–(R 2.6) muodostavat niin kutsutun typen oksidien valokemiallisen syklin, joka on samalla ainoa tunnettu troposfäärisen otsonin lähde (Holloway ja Wayne, 2010). Otsonin valokemiallinen hajoaminen on puolestaan tärkein OH-molekyylien lähde, joten typen oksideilla on siis erittäin keskeinen rooli troposfäärin kemiassa (Seinfeld ja Pandis, 2006). Reaktioilla (R 2.4)–(R 2.6) on myös merkitystä ilmanlaadun kannalta, sillä troposfäärinen otsoni on merkittävä hengitysteitä ärsyttävä ilmansaaste (WHO, 2006).

NO_2 :n pääasiallinen päiväsaikainen poistumisreitti ilmakehästä on hapettuminen OH:n vaikutuksesta reaktiossa



jossa syntyvä typpihappo on vesiliukoinen ja poistuu sateen mukana maahan. Tällainen sade on normaalia happamampaa, ja kyseinen reaktio vaikuttaakin osaltaan happosateen syntyyn (Seinfeld ja Pandis, 2006). Typpihapolla on lisäksi tärkeä rooli ilmakehän pienhiukkasten muodostuksessa (Stockwell ym., 2003).

NO_x -yhdisteille voidaan laskea teoreettinen elinikä sellaisessa tapauksessa, jossa reaktio (R 2.7) on ainoa niitä ilmakehästä poistava prosessi. Eliniällä tarkoitetaan tässä aikaa, jossa typen oksidien pitoisuus eli $[\text{NO}_x]$ pienenee 1/e-osaan ($\approx 36\%$) alkuperäisestä. Seinfeld ja Pandis (2006) laskivat NO_x :n eliniäksi lähellä maanpintaa n. yhden päivän käyttäen OH:n pitoisuudelle globaalia keskiarvoa 10^6 molek. cm^{-3} . Tämä on aikaskaala, jossa kemiallinen yhdiste ehtii sekoittua tasaisesti koko rajakerrokseen, muttei koko troposfääriin (Seinfeld ja Pandis, 2006). Beirle ym. (2011) huomauttavat edelleen, että OH-pitoisuudet ovat tyypillisesti korkeampia saastepluumin sisällä, jossa typen oksidien elinikä on siten vain muutamia tunteja. Useat *in situ* -mittauksia ja ilmakehämalleja käsitelleet tutkimukset ovatkin todenneet, että suurin osa troposfäärisestä typpidioksidista on ilmakehän rajakerroksessa (Pisano ym., 1996; Hains ym., 2010; Fishman ym., 2011). Typen oksidien päästöt vaikuttavat siis ennen kaikkea paikallisesti, mikä näkyy taulukossa 2.2 NO_x -pitoisuuksien suurena alueellisena vaihteluna. Vuosikeskiarvona ilmaistuna tyypilliset taustapitoisuudet ovat välillä $0,4\text{--}9,4 \mu\text{g m}^{-3}$ ($0,2\text{--}5,0$ ppb), ja tyypilliset pitoisuudet kaupungeissa välillä $20\text{--}90 \mu\text{g m}^{-3}$ ($10,6\text{--}47,9$ ppb) (WHO, 2006). Vertailun vuoksi HSY:n Helsingin Mannerheimintien ilmanlaatuaseman tuntikeskiarvomittausten ($[\text{NO}] + [\text{NO}_2]$) keskiarvo vuonna 2018 oli $44,7 \mu\text{g m}^{-3}$ (23,8 ppb).

Taulukko 2.2: Tyypillisiä NO_x -yhdisteiden pitoisuuksia rajakerroksessa (National Research Council, 1991). Käytetty muunnoskerroin $1 \text{ ppb} = 1,88 \mu\text{g m}^{-3}$ (WHO, 2006).

Ympäristö	$[\text{NO}_x] \text{ [ppb]}$	$[\text{NO}_x] \text{ [}\mu\text{g m}^{-3}\text{]}$
Kaupunki	10–1000	18,8–1880
Maaseutu	0,2–10	0,4–19
Trooppinen metsä	0,02–0,08	0,04–0,2
Meri	0,02–0,04	0,04–0,08

2.2.2 Vaikutukset

Typen oksidien pääasiallisena lähteenä ovat erilaiset polttomoottorit, minkä vuoksi niiden pitoisuudet ovat korkeita erityisesti kaupungeissa. Useat epidemiologiset tutkimukset ovat havainneet yhteyden nousseiden NO_2 :n pitoisuuksien ja lisääntyneen kuolleisuuden välillä (Touloumi ym., 1997; Stieb ym., 2002; Samoli ym., 2003), mikä on kaikkein selvin tutkittaessa keuhkosairauksista johtuvia kuolemia (Stieb ym., 2002). Tulosten perusteella ei kuitenkaan voida olla varmoja johtuuko lisääntynyt kuolleisuus pelkästään typpidioksidista, sillä sen pitoisuudet korreloivat vahvasti muiden liikenteen päästöjen kanssa (Touloumi ym., 1997). Joka tapauksessa korkeat NO_2 -pitoisuudet indikoivat terveydelle haitallisten yhdisteiden pitoisuuksien olevan koholla. Typpidioksidia pidetäänkin tärkeänä ilmansaasteena (WHO, 2006), ja sen pitoisuuksia säädelään useassa maassa lailla (WHO, 2006; Ilmanlaatudirektiivi, 2008; Clean Air Act, 2018).

Myhre ym. (2013) mukaan typen oksidit vaikuttavat maapallon säteilypakotteeseen usean epäsuoran mekanismin kautta. NO_2 :n fotolyysin (reaktiot (R 2.4)–(R 2.6)) tuottama troposfäärinen otsoni absorboi auringon säteilyä ja pyrkii siten lämmittämään ilmakehää. NO_x -yhdisteiden osallisuus hiilivetyjen hapetusreaktioissa (reaktiot (R 2.1)–(R 2.3)) puolestaan ylläpitää ilmakehän OH-pitoisuuksia, mikä alentaa kasvihuonekaasuna toimivan metaanin pitoisuuksia ja siten lämpötilaa. Alemmat metaanin pitoisuudet myös hidastavat typpimonoksidin muuntumista typpidioksidiksi ja edelleen troposfääriseksi otsoniksi. Korkeammat typen oksidien pitoisuudet puolestaan kasvattavat nitraattiaerosolien pitoisuuksia, millä arvellaan olevan negatiivinen vaikutus säteilypakotteeseen. Kaikkien typen oksidien mekanismien yhteisvaikutuksen säteilypakotteeseen arvellaan olevan noin $-0,15 \text{ W m}^{-2}$ ($-0,34$ – $0,02 \text{ W m}^{-2}$), eli se on todennäköisesti negatiivinen.

3. Typpidioksidin mittaaminen

Ilmakehän suureiden mittaukset jaetaan *in situ* ja kaukokartoitusmittauksiin sen mukaan, missä mittauslaite on suhteessa mitattavana olevaan kohteeseen. *In situ* -mittauksissa mittauslaite on suoraan kosketuksissa mitattavaan kohteeseen, kuten mittausaseman ympärillä olevaan ilmaan. *In situ* -mittaus on siten arvio NO₂:n pitoisuudesta näytteenottopaikan välittömässä läheisyydessä, mitä ei voida yleistää laajemmalle alueelle typpidioksidipitoisuuksien suuresta paikallisesta vaihtelusta johtuen (kappale 2.2.1). Mittausten kattavuuden laajentamiseksi *in situ* -asemia on joko rakennettava lisää, tai turvauduttava kaukokartoitukseen.

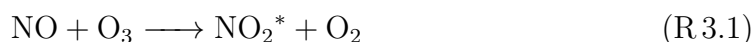
Kaukokartoituksessa tarkasteltavasta ilmakehän osasta ei oteta näytettä mittauksia varten, vaan sen NO₂-pitoisuus määritetään ilmakehän läpi kulkeneen sähkömagneettisen säteilyn vuon mittausten perusteella. Mahdollisesti tunnetuin esimerkki kaukokartoitusinstrumenteista ovat satelliitit, jotka tekevät mittauksensa satojen tai tuhansien kilometrien korkeudelta Maata kiertävältä radalta. Suurimpina ongelmina satelliittimittauksissa ovat huono vaaka- ja eritoten pystyresoluutio, sekä maapallon pinnan ja ilmakehän olosuhteiden vaihtelusta syntyvät virheet johdettaessa NO₂-pitoisuuksia satelliitin tekemistä säteilyn vuon mittauksista.

3.1 *In situ* -mittaukset

Typpidioksidipitoisuuksien *in situ* -mittauksia voidaan tehdä usealla eri menetelmällä, joille kaikille on yhteistä tarkasteltavan ilman johtaminen mittauslaitteen sisään. Näitä ovat esimerkiksi laserabsorptiospektrometria (*Tunable Diode Laser Absorption Spectrometry*, TDLAS), elektronin spinniresonanssimittaus (*Matrix Isolation with Electron Spin Resonance Detection*, MIESR) ja erilaiset kemiluminesenssiin perustuvat menetelmät (Parrish ja Fehsenfeld, 2000), joista erityisesti kemiluminesenssimenetelmät ovat nykyään laajasti käytössä (Holloway ja Wayne, 2010).

Typpidioksidin pitoisuuden määrittäminen kemiluminesenssin avulla perustuu typimonoksidin reaktioon otsonin kanssa (Parrish ja Fehsenfeld, 2000; Fontijn ym.,

1970), jossa syntyneistä NO₂-molekyyleistä osa on virittyneessä tilassa:



Ensimmäisessä reaktiossa syntynyt virittynyt NO₂-molekyyli siirtyy jälkimmäisessä reaktiossa alempaan energiatilaan emittoimalla fotonin, jonka aallonpituus on noin välillä 0,5–3,0 μm (Clough ja Thrush, 1967). Jos kaasunäytteeseen lisätyn otsonin pitoisuus tunnetaan, voidaan NO:n pitoisuus määrittää emittoitujen säteilyn radianssin perusteella. Typpidioksidin pitoisuuden määrittämiseksi kaasunäytteessä oleva NO₂ muunnetaan ennen mittausta NO:ksi esimerkiksi lämmitetyn katalyyttisen metallipinnan avulla, minkä jälkeen NO₂-pitoisuus saadaan erotuksena mittauksista muunnoksen kanssa ja ilman. Tällainen mittausmenetelmä saattaa kuitenkin yliarvioida NO₂-pitoisuuksia, sillä muunnokseen käytetty metallipinta hajottaa useita eri tyyppiyhdisteitä NO:ksi (Fehsenfeld ym., 1987).

3.2 Satelliittimittaukset

Ilmakehän koostumuksen mittaaminen satelliittien avulla perustuu sähkömagneettisen säteilyn ekstinktion ilmakehässä. Ekstinktio koostuu kahdesta ilmiöstä: absorptiosta ja sironnasta. Absorptiossa säteilyn kuljettama energia muuttuu esimerkiksi absorboijan sisäiseksi energiaksi (lämmöksi), tai kuluu atomien välisten sidosten rikkomiseen kuten reaktiossa (R 2.4) (Platt ja Stutz, 2008). Sironnassa absorboitunut fotoni puolestaan uudelleenemittoituu uuteen suuntaan, joka on yleensä eri kuin sen alkuperäinen suunta. Suurin osa sironnasta on elastista (Chance, 2006), eli säteilyn aallonpituus ei muutu siroamisprosessissa. Sironna jaetaan edelleen Rayleigh-, Mie- ja geometriseen sirontaan sen mukaan, mikä sirottavien hiukkasten koko on suhteessa siroavan säteilyn aallonpituuteen. Erilaiset kaasut ja aerosolit absorboivat ja sirottavat säteilyä eri tavalla eri aallonpituuksilla, josta aiheutuvat muutokset ilmakehän läpi kulkevan säteilyn radianssissa mahdollistavat ilmakehän koostumuksen arvioimisen. Typpidioksidin satelliittimittaukset perustuvat reaktiossa R 2.4 tapahtuvaan auringon säteilyn absorptioon.

NO₂:n satelliittimittauksia on käytetty muun muassa päästöjen estimointiin (Beirle ym., 2011; Streets ym., 2013), pitkäaikaisten muutosten tutkimiseen (Castellanos ja Boersma, 2012; Duncan ym., 2016), ilmanlaatumallien testaukseen (Travis ym., 2016), ja pinnanläheisten pitoisuuksien arviointiin (Lamsal ym., 2008; Dieudonné ym., 2013). Kaikkien näiden sovellusten kannalta keskeistä on käytetyn in-

strumentin vaakasuuntainen resoluutio eli sen yksittäisen pikselin koko. Satelliittimittaukset koostuvat erillisistä mittauspikseleistä samaan tapaan kuin digitaalisen kameran kuva (kuva 3.1), minkä seurauksena yksittäisen pikselin koko määrittelee kuinka pieniä horisontaalisia pitoisuusvaihteluja instrumentti kykenee erottamaan. Instrumenttien kehittyessä niiden resoluutio on jatkuvasti parantunut (taulukko 3.1). Tällä hetkellä uusin, resoluutioltaan tarkin ja signaali-kohinasuhteeltaan paras NO₂:ta mittaava instrumentti on TROPOMI, jonka yksittäisen pikselin pinta-ala on vain noin 8 % sitä edeltäneen OMI-instrumentin pikselin alasta (6 % 6.8.2019 jälkeen) ja suuruudeltaan siten noin kaupunginosan kokoinen (kuva 3.1). TROPOMIin odotetaan lisäävän ilmanlaadun satelliittimittausten käyttökohteita merkittävästi ja mahdollisesti myös tuovan ne osaksi jokapäiväistä ilmanlaadun seurantaa (Sundström ym., 2020).

Taulukko 3.1: Eri satelliitti-instrumenttien vertailua keskenään (van Geffen ym., 2019). GOME-2 -instrumentteja kuljettavia MetOp-satelliitteja on laukaistu yhteensä kolme kappaletta: vuosina 2006, 2012 ja 2018. Ilmoitettu resoluutio eli yksittäisen mittauspikselin koko edustaa instrumentin suoraan alapuoleltaan tekemiä NO₂-mittauksia (pikselien koko kasvaa kaistan reunoja kohti). Pikselin koko on ilmoitettu satelliitin radan suuntaisesti \times radan suhteen poikittaisesti. TROPOMI-instrumentin resoluutiota parannettiin 6. elokuuta 2019 alkaen lyhentämällä yhden pikselirivin havainnointiaikaa (TROPOMI, 2019).

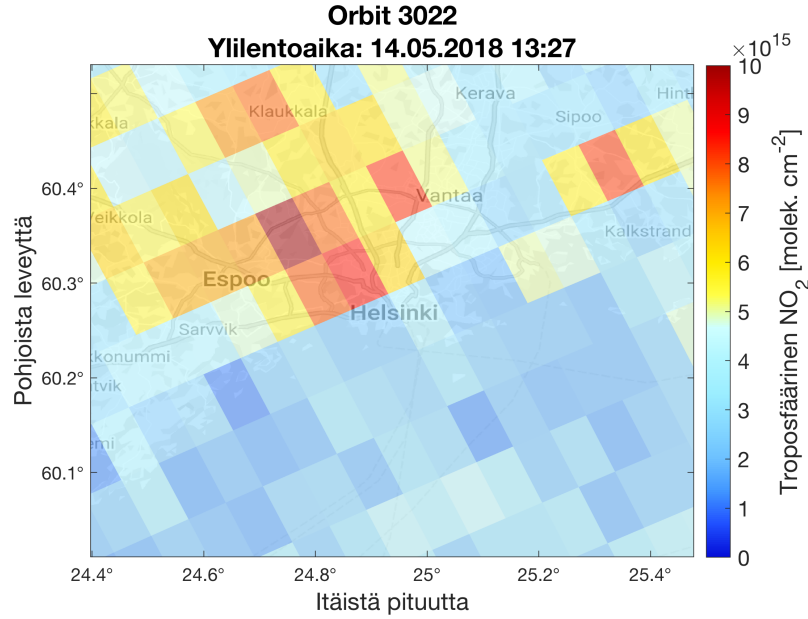
Instrumentti	Satelliitti	Toiminnassa	Resoluutio [km]
GOME	ERS-2	1995–2011	40×320
GOME-2	MetOp-A/B/C	2007→	40×80
SCIAMACHY	ENVISAT	2002–2012	30×60
OMI	EOS-Aura	2004→	13×24
TROPOMI	Sentinel-5P	2018→	$7 \times 3,5$ ($5,5 \times 3,5$)

3.2.1 Mittausteoria

Satelliittimittausten fysikaalisena perustana on Beer-Lambertin laki säteilyn kulusta väliaineen, esimerkiksi jonkin ilmakehän hivenkaasukerroksen, läpi:

$$\frac{dI}{I} = -\sigma N ds, \quad (3.1)$$

missä I on säteilyn radianssi/säteilyvuo, σ väliaineen molekyyleille ominainen ekstinktiopoikkipinta-ala (molekyylien efektiivinen pinta-ala suhteessa niiden aiheuttamaan ekstinktion; Platt ja Stutz, 2008), N väliaineen molekyylien lukumäärätiheys, ja s säteilyn väliaineen läpi kulkeman matkan pituus. Integroimalla tämä



Kuva 3.1: Ote TROPOMI-instrumentin kiertoradan (*orbit*) numero 3022 aikana tekemistä NO_2 -pitoisuusmittauksista pääkaupunkiseudun alueella. Yhden pikselin koko on noin $7 \times 3,5$ km.

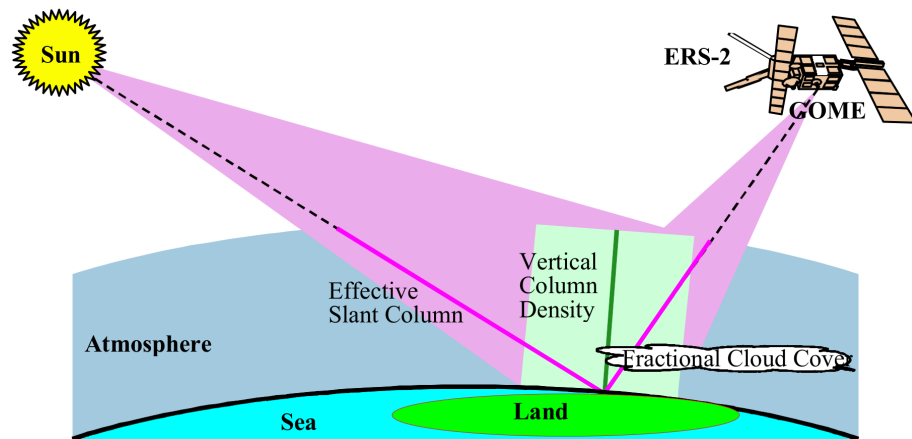
yhtälö pisteestä 0 pisteeseen L saadaan, olettaen että σ ja N ovat kuljetun matkan suhteen vakioita,

$$I(L) = I_0 \exp \left(- \int_0^L \sigma N \, ds \right) \quad (3.2)$$

$$= I_0 \exp (-\sigma L N) . \quad (3.3)$$

Tuloksen avulla voidaan laskea LN , jos I ja I_0 on mitattu ja σ tiedetään ennalta, tyypillisesti laboratoriomittausten perusteella. Yhtälössä (3.2) olevaa dimensiotonta integraalin arvoa kutsutaan myös väliaineen optiseksi paksuudeksi τ . Saatua suure LN on tarkasteltavan väliaineen molekyyliden lukumäärätiheys N säteilyn kulkemalla matkalla ilmakehän läpi kerrottuna tämän matkan pituudella L , eli niin kutsuttu vinopylväspitoisuus SCD (*slant column density*, tyypillisesti yksiköissä molek. cm^{-2}). Koska LN riippuu mittauseriometriasta eli säteilylähteen ja satelliitin sijainnista mittaushetkellä (kuva 3.2), on SCD muutettava pystypylväspitoisuudeksi eli VCD:ksi (*vertical column density*) mittausten keskinäisen vertailun mahdollistamiseksi. Tämä voidaan periaatteessa tehdä käyttämällä yksinomaan tietoa mittauksen geometriasta (Palmer ym., 2001). Tuloksena saadaan ns. ilmamassakerroin eli AMF (*air-mass factor*), jonka avulla VCD lasketaan yksinkertaisesti

$$\text{VCD} = \frac{\text{SCD}}{\text{AMF}} . \quad (3.4)$$



Kuva 3.2: Satelliittimittausgeometrian havainnollistus tyypillisen auringon säteilyä hyödyntävän instrumentin tapauksessa. Punainen viiva on säteilyn kulkema matka ilmakehän läpi ja siten matka, jolle vinopylväspitoisuus (*Effective Slant Column Density*) lasketaan; vihreä viiva on puolestaan tätä matkaa vastaava pystypylväspitoisuus (*Vertical Column Density*). Pilvisyydellä (*Fractional Cloud Cover*) on olennainen rooli satelliittimittauksissa, sillä se heikentää satelliitin kykyä mitata pilvien alapuolella olevia hivenkaasukerroksia. (Loyola ym., 1997)

Käytännössä yhtälön (3.3) käyttöä ja ilmamassakertoimen laskemista hankaloittaa kuitenkin usea eri tekijä. Ilmakehässä olevat ekstinktiota aiheuttavat yhdisteet absorboivat ja sirottavat säteilyä usein samoilla aallonpituuksilla, ja niiden ekstinktiopoikkipinta-ala riippuu lämpötilasta ja siten korkeudesta. Tämän vuoksi erilaiset yhdistelmät eri yhdisteitä eri lukumääräpitoisuuksina eri korkeuksilla ilmakehässä aiheuttavat saman määrän säteilyn ekstinktiota, eli omaavat saman yhteenlasketun optisen paksuuden. Ilmakehässä tapahtuva sironta puolestaan estää laskemasta ilmamassakerrointa puhtaasti geometrian perusteella: fotonit siroavat kohdatessaan ilmakehässä olevia sirottajia kuten kaasumolekyylejä, minkä vuoksi niiden kulkema matka ilmakehän läpi ei ole yksikäsitteinen kuten kuvassa 3.2. Muita vaikuttavia tekijöitä ovat esimerkiksi ns. Ring-vaikutus eli säteilyn aallonpituuden muuttuminen ilmakehässä tapahtuvan epäelastisen Raman-sironnan seurauksena (Kattawar ym., 1981; Platt ja Stutz, 2008), pilvisuus, maanpinnan heijastavuus eli albedo ja tarkasteltavan hivenkaasun pystyjakauma ilmakehässä.

Todellisuudessa satelliittien tulkinta-algoritmit käyttävät tavallisesti yhtälön (3.3) sijaan siihen perustuvaa DOAS-menetelmää (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*; Platt ja Stutz, 2008), jossa ilmakehän hivenkaasujen absorptio erotetaan yhtälössä (3.3) muista ekstinktiota aiheuttavista prosesseista kuten sironnasta ja Ring-vaikutuksesta omaksi eksponenttitermikseen. Tämän jälkeen muiden prosessien kuin absorption vaikutusta ekstinktion mallinnetaan tyypillisesti jonkinastei-

sella polynomilla (Levelt ym., 2002; van Geffen ym., 2019). Algoritmin tarvitsema tieto tutkittavan hivenkaasun absorptiopoikkipinta-alasta σ_a saadaan tyypillisesti jostain laboratoriotutkimuksesta, jossa σ_a on määritetty tarkasti jossain vakioilämpötilassa. Tästä syntyvä virhe (σ_a muuttuu korkeuden funktiona) korjataan ilmassakertoimen laskemisen yhteydessä erillisellä korjaustermillä, jonka tarkka muoto riippuu käytössä olevasta algoritmista. Ilmassakerroin puolestaan lasketaan jonkin fotonien kulkua simuloivan säteilynkulkumallin avulla (*radiative transfer model*, RTM), jonka yhteydessä tarvitaan tietoa esimerkiksi maanpinnan albedosta ja tutkittavan hivenkaasun pystyjakaumasta ilmakehässä.

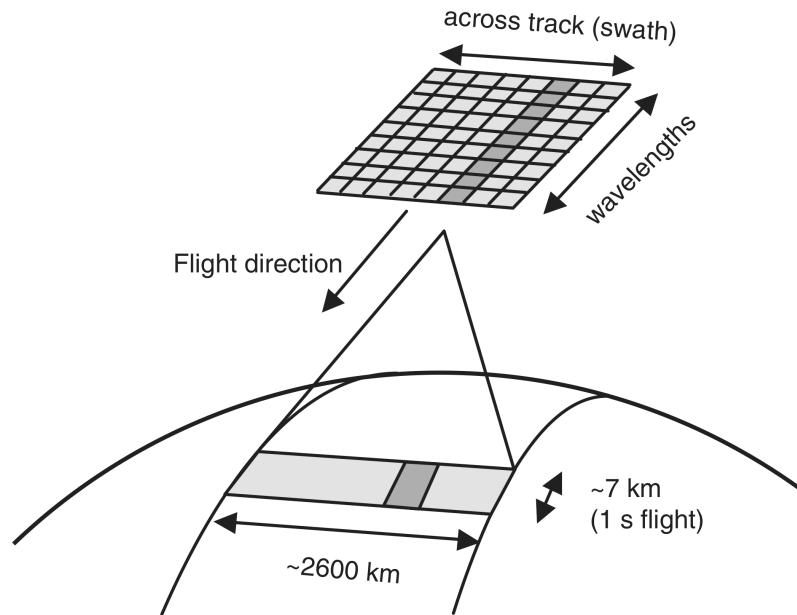
3.2.2 TROPOMI-instrumentti

TROPOMI (*TROPospheric Monitoring Instrument*; Veefkind ym., 2012) on ainoa Sentinel-5 Precursor (S5P) -satelliitin kuljettama instrumentti. S5P on tarkoitettu jatkamaan SCIAMACHY- ja OMI-instrumenttien aikasarjaa ennen varsinaisen Sentinel-5 -satelliitin laukaisua, sekä toimimaan tämän satelliitin kehitystyön testialustana (Loots ym., 2017). Se laukaistiin lähes polaarille aurinkosynkroniselle kiertoradalle 13. lokakuuta 2017, jossa se kiertää maapalloa 817 kilometrin korkeudella. Aurinkosynkronisella kiertoradallaan S5P ylittää päiväntasaajan aina noin kello 13.35 paikallista aurinkoaikaa (tai minkä tahansa leveyspiirin aina samaan aurinkoaikaan), minkä ansiosta sen tekemien mittausten valaistusolosuhteet pysyvät aina likimain muuttumattomina. Tämä on oleellista auringon säteilyn absorptioon perustuville mittauksille. Lähes polaarisen ratansa ja 2600 km leveän näkökenttänensä (*swath*) ansiosta S5P kartoittaa koko maapallon noin yhdessä päivässä ja mittaa Etelä-Suomen alueen 2–3 kertaa päivässä. TROPOMIn laitteistoa ja sen NO₂-tulkinta-algoritmin toimintaa ovat kuvanneet yksityiskohtaisesti Loots ym. (2017) ja van Geffen ym. (2019).

TROPOMI koostuu neljästä erillisestä spektrometristä, jotka havainnoivat UV- (270–320 nm), UV-VIS- (320–490 nm), NIR- (710–775 nm), ja SWIR-aallonpituusvälejä (2305–2385 nm). Niiden avulla mitataan useita ilmastoon ja ilmanlaatuun liittyviä ilmakehän muuttujia, joita typpidioksidin (NO₂) lisäksi ovat otsoni (O₃), hiilimonoksidi (CO), rikkidioksidi (SO₂), metaani (CH₄), formaldehydi (CH₂O), aerosolit sekä pilvet. Typpidioksidin mittauksissa käytetään UV-VIS -välin spektrometriä, sillä NO₂:n tulkinta-algoritmi toimii aallonpituusvälillä 405–465 nm.

Instrumentin mittausperiaate on esitetty kuvassa 3.3. TROPOMIn 2600 km leveästä näkökentästä tuleva valo ohjataan kaksiulotteiselle CCD-kennolle (*char-*

ged coupled device). Valo jaetaan kennolle lentosuunnassa aallonpituuden mukaan, jolloin yhden pikselirivin mittaukset tehdään samaan aikaan usealla kapealla aallonpituuskaistalla. Yksi mittaus kestää noin yhden sekunnin, jonka aikana satelliitti liikkuu maan suhteen noin seitsemän kilometriä. Tuloksena suoraan instrumentin alapuolella ("nadiirissa") olevan pikselin mittaaman alueen koko on noin $7 \times 3,5$ km. Pikselien koko kasvaa maan kaareutumisesta johtuen instrumentin näkökentän reunoja kohti siten, että se on enimmillään noin $7 \times 9,5$ km.



Kuva 3.3: TROPOMI-instrumentin mittausgeometria. Instrumentin 2600 km levyisestä näkökentästä tuleva valo ohjataan kaksikulotteiselle CCD-kennolle, jonka pikselien lukumäärä satelliitin lentosuuntaan (*flight direction*) nähden poikittaisessa suunnassa (*across track (swath)*) määrittelee niiden koon tässä suunnassa. Lentosuunnassa valo jaetaan CCD-kennolle aallonpituuden mukaan (*wavelength*), mikä puolestaan määrittelee instrumentin aallonpituusresoluution. Yhden pikselirivin mittaus kestää noin yhden sekunnin, jonka aikana satelliitti liikkuu maan suhteen noin 7 kilometriä. Tämä määrittelee pikselien koon lentosuunnassa. (Veefkind ym., 2012)

TROPOMI:n NO_2 -tulkinta-algoritmi toimii Beer-Lambertin lakiin perustuvalla DOAS-periaatteella. Tarvittava referenssispektri I_0 (yhtälö (3.2)) saadaan mittamalla suoraan auringosta tulevaa säteilyä kerran joka kiertoradan aikana. Algoritmi käyttää Vandaele ym. (1998) määrittämää typpidioksidin absorptiopoikkipinta-alaa 220 K lämpötilassa. Koska ilmakehän todellinen lämpötila eroaa tästä, korjataan oletuksesta syntyvä virhe ilmakehän todellisen lämpötilan laskemisen yhteydessä erillisellä korjaustermillä. Ilmakehän saadaan käyttäen säteilynkulkumallilla etukäteen laskettua kuusiulotteista *look-up table* -taulukkoa (aurion ja satelliitin zeniittikulma, niiden välinen suhteellinen atsimuuttikulma, pinnan albedo, maanpinnan paine

ja kerroksen keskiosan paine). Lisäksi AMF:n laskeminen edellyttää tietoa typpi-dioksidin pystyjakaumasta, joka saadaan TM5-MP -mallista (Williams ym., 2017). Käytettyjen syötetietojen epävarmuus kasvattaa myös tuloksena saatavan NO₂:n pystypylväspitoisuuden epävarmuutta.

TROPOMIn NO₂-mittaukset ovat saatavilla useana erillisenä NO₂-tuotteena, jotka kattavat eri osan ilmakehästä. Näihin kuuluvat myös stratosfäärinen ja troposfäärinen pystypylväspitoisuus eli VCD (*Stratospheric/Tropospheric Column*), sekä näiden summa (*Summed Total Column*). Stratosfäärinen ja troposfäärinen VCD saadaan ottamalla ensin stratosfäärinen vinopylväspitoisuus eli SCD TM5-MP -mallista, minkä jälkeen troposfäärinen SCD saadaan vähentämällä koko ilmakehän SCD:stä stratosfäärinen SCD. Tämän jälkeen stratos- ja troposfäärille lasketaan erikseen ilmamassakerroin vastaavan VCD:n laskemiseksi.

3.2.3 TROPOMI-instrumentin validointi

Fehr (2016) mukaan validoinnin määritelmä on

”The process of assessing by independent means the quality of the data products derived from the system output”.

Validoinnin tavoitteena on siis todentaa instrumentin lopputuotteiden oikeellisuus riippumattomien menetelmien avulla. Erityisen tärkeää validointi on uuden instrumentin tapauksessa, jotta sen mittausten oikeellisuus voidaan varmistaa ennen niiden jakamisen aloittamista loppukäyttäjille.

Loew ym. (2017) jakavat satelliitti-instrumentin validointiprosessin seuraaviin vaiheisiin:

1. Vertailuinstrumentin/-mittausjoukon valinta
2. Mittausten laadun varmistaminen
3. Mittausten valitseminen vastaamaan toisiaan ajassa ja paikassa
4. Varsinainen vertailu ja tulosten tulkinta.

Valittujen mittausten vertailussa voidaan käyttää useaa eri tilastollista menetelmää, joista Loew ym. (2017) luettelee yleisimmin käytettyjä. Kappaleessa 4.2.3 käydään läpi tähän työhön valitut menetelmät.

TROPOMIn mittausten operatiivisesta validoinnista vastaa S5P Mission Performance Centre, jonka toimintaa tukee eri puolilla maailmaa toimivista tutkimusryhmistä koostuva S5P Validation Team (S5P MPC, 2019). Fehr (2016) määrittelee

TROPOMIn validointia varten useita erilaisia tavoitearvoja, joista typpidioksidin validoinnille asetetut tavoitearvot on listattu taulukossa 3.2. Erilliset tavoitteet on asetettu TROPOMIn ja referenssimittausten väliselle suhteelliselle erolle, sekä mitausten erotuksen keskihajonnalle. Listatut arvot ovat maksimi-arvoja, ja ne edustavat TROPOMIn mittausten odotettua suorituskkyä. Tavoitteet on määritelty erikseen tropos- ja stratosfäärille pystypylväspitoisuustuotteille, mutta S5P MPC (2019) käytännön mukaisesti taulukossa on myös esitetty koko ilmakehän pystypylväspitoisuutta edustavan *Summed Total Column* -tuotteen tavoitteet kahden edellisen tuotteen tavoitteiden keskiarvona.

Taulukko 3.2: Fehr (2016) ja edelleen S5P MPC (2019) määrittelemät tavoitteet TROPOMIn eri NO₂-tuotteille. Asetetut tavoitteet edustavat suurinta odotettua arvoa. ”Suht. ero” tarkoittaa TROPOMIn ja referenssi-instrumentin mittausten suhteellista eroa (etumerkitön), ”Erojen keskih.” mittausten erotusten keskihajontaa. *Summed Total Column* -tuotteen tavoitteet on määritelty S5P MPC (2019) mukaisesti tropos- ja stratosfäärin tuotteiden tavoitteiden keskiarvona.

NO ₂ -tuote	Suht. ero	Erojen keskih. [molek. cm ⁻²]
Tropospheric Column	50 %	$0,7 \times 10^{15}$
Stratospheric Column	10 %	$0,5 \times 10^{15}$
Summed Total Column	30 %	$0,6 \times 10^{15}$

Sinänsä yksiselitteisten raja-arvojen lisäksi Fehr (2016) luettelee myös joitakin TROPOMIn validoinnissa erityisesti huomioitavia tutkimuskohteita, kuten päivän-sisäisen NO₂-syklin validointi.

Pandonia-asemaverkosto

Satelliitti-instrumenttien validointi vaatii luotettavia vertailumittauksia. Pandonia Global Network (PGN) on Euroopan avaruusjärjestö ESAn ja Yhdysvaltain avaruushallinto NASAn yhteinen projekti, jonka yhtenä tärkeänä tavoitteena on toimia UV-VIS -satelliitti-instrumenttien kuten TROPOMIn validointiverkostona (PGN, 2019). PGN-verkoston asemat tuottavat Loew ym. (2017) kuvailemia korkealaatuisia vertailumittauksia (*fiducial reference measurements*), joita pidetään parhaimpina satelliittien validointiin saatavilla olevina vertailuaineistoina (Fehr, 2016). Mittaukset suoritetaan käyttäen Pandora-instrumentteja, jotka on suunniteltu toimimaan satelliitti-instrumenttien vertailuinstrumentteina.

Pandora-instrumentin ja sen tulkinta-algoritmin toimintaa ovat kuvanneet yksityiskohtaisesti Herman ym. (2009) ja Cede (2019). Pandora on aurinkoa seuraava

ja sitä kohti mittaava spektrometri, joka tekee mittauksia noin 1,5 minuutin välein ja käyttää TROPOMIn tavoin pystypylväspitoisuuksien laskentaan DOAS-menetelmää. Aurinkoa kohti osoittavan mittausgeometriansa vuoksi Pandoran tulkinta-algoritmin ei tarvitse huomioida ilmakehässä tapahtuvaa sirontaa tai Ring-vaikutusta, minkä lisäksi se ei myöskään tarvitse tietoa typpidioksidin pystyjakaumasta tai maanpinnan albedosta. Aurinkoa kohti tehtävät mittaukset myös kasvattavat instrumentin mittaaman signaalin voimakkuutta suhteessa satunnaiseen taustakohinaan (*signal-to-noise ratio*). Nämä kaikki tekijät vähentävät mittausten epävarmuutta ja siten tekevät Pandorasta hyvän referenssi-instrumentin. Lisäksi aurinkosuuntaisen geometrian vuoksi Pandoran ilmamassakerroin voidaan laskea pelkästään mittausgeometrian perusteella.

Pandoran näkökenttä on noin $1,6^\circ$ levyinen, minkä vuoksi se on TROPOMIa herkempi paikallisille NO_2 -pitoisuuksille. Sen typpidioksidin tulkinta-algoritmi toimii 400–440 nm aallonpituusvälillä käyttäen samoja Vandaele ym. (1998) määrittämiä NO_2 :n absorptiopoikkipinta-aloja (σ_a) kuin mitä TROPOMInkin algoritmi käyttää. Pandoran algoritmi interpoloi tämän poikkipinta-alan lineaarisesti ilmakehän efektiiviseen lämpötilaan, joka lasketaan pystysuunnassa NO_2 :n σ_a :n ja VCD:n mukaan painotettuna lämpötilan keskiarvona (Herman ym., 2009). Laskuissa tarvittavat typpidioksidin ja lämpötilan pystyprofiilit saadaan GEOS-Chem -mallista (GEOS-Chem, 2020) kuukausittaisena keskiarvona.

Pandora ei pysty maanpinnalla toimivana asemana mittaamaan DOAS-sovituksessa tarvittavaa referenssispektri I_0 :aa (yhtälö (3.2)) yhtä helposti kuin ilmakehän ulkopuolella oleva satelliitti. Sen sijaan Pandoran käyttämä I_0 määritetään niin kutsutulla vähimmäismääräisellä Langley-ekstrapolointimenetelmällä (*minimum-amount Langley extrapolation method*, MLE; Herman ym., 2009). MLE:ssä mittaukset tehdään käyttäen satunnaiseen mittaukseen perustuvaa referenssispektiriä, jonka vinopylväspitoisuus määritetään suorasovituksen perusteella. Ilmakehän todellinen SCD saadaan tämän jälkeen lisäämällä saatu referenssispektrin SCD mitattuun SCD:hen. Menetelmän käyttö edellyttää mittauksia useamman kuukauden pituiselta ajanjaksolta.

Pandoran mittausten epävarmuus aiheutuu Herman ym. (2009) mukaan GEOS-Chem -mallista saatujen ilmakehän lämpötilan ja NO_2 :n pystyjakauman epävarmuuksista, käytettyjen absorptiopoikkipinta-alojen epävarmuuksista sekä MLE-menetelmällä lasketun referenssispektrin SCD:n epävarmuudesta.

4. Aineisto ja menetelmät

TROPOMIn operatiivista validointia tukee eri puolilla maailmaa toimivista tutkimusryhmistä koostuva S5P Validation Team (kappale 3.2.3). Yksi näistä on Ilmatieteen laitoksen Avaruus- ja kaukokartoituskeskuksessa toimiva HIGHVAL-projekti, jonka tavoitteena on validoida TROPOMIn O_3 -, NO_2 -, SO_2 -, CO -, CH_4 -, UV-säteily-, aerosoli- ja pilvituotteet korkeilla leveysasteilla (Fehr, 2016). Tämä työ pohjautuu HIGHVAL-projektin vuonna 2018 suorittamaan TROPOMI-instrumentin NO_2 -mittausten validointitutkimukseen (Ialongo ym., 2020), jossa sen referenssi-instrumenttina käytettiin Helsingin Kumpulassa sijaitsevaa Pandora-instrumenttia. Molempien instrumenttien mittauksista valittiin vertailuun ainoastaan hyvälaatuiset mittaukset, mikä rajoitti tutkimuksen aikavälille 19.4.–29.9.2018: aikaisimmas- ta saatavilla olevasta hyvälaatuisesta TROPOMI-mittauksesta viimeiseen saatavilla olevaan hyvälaatuiseen Pandora-mittaukseen.

4.1 Käytetty aineisto

4.1.1 TROPOMI-instrumentin mittaukset

Instrumenttien validoinnin kannalta on olennaista, että vertailtavat aineistot mit- taavat samaa suuretta. Koska Pandora-instrumentin mittaukset ovat saatavilla ai- noastaan koko ilmakehän pylvään pitoisuuksina, valittiin niiden kanssa vertailuun TROPOMIn tarjolla olevista NO_2 -tuotteista tropos- ja stratosfääristen pystypylväs- pitoisuuksien summa *Summed Total Column* (N_v^{sum}). van Geffen ym. (2019) mukaan tämä tuote edustaa algoritminkehittäjien parasta fyysistä arviota NO_2 :n pitoisuu- desta koko ilmakehässä. Joissain vertailuissa tutkitaan myös TROPOMIn mittaamia troposfäärisiä pylväspitoisuuksia, johon käytetään *Tropospheric Column* -tuotetta.

Ennen vertailua mittauksista suodatettiin pois kaikki huonolaatuiset mittauk- set käyttäen jokaiselle mitatulle pikselille saatavilla olevaa f_{QA} eli *data quality* -ar- voa. Se on desimaaliluku nollan ja yhden välillä, missä 0,0 edustaa täysin virheellis-

tä ja 1,0 täysin virheetöntä mittausta. f_{QA} on tarkoitettu loppukäyttäjille helposti käytettäväksi mittausten suodatuskriteeriksi, joka ottaa huomioon useita mittausten laatuun vaikuttavia tekijöitä. Näitä ovat esimerkiksi mittauksen tekniset ongelmat, auringon zenitiikulma, maanpinnan lumi- ja jääpeite sekä pilvisuus. Rajana käytettiin van Geffen ym. (2019) suosituksen mukaisesti $f_{QA} \geq 0,75$. Yhtä mittausta lukuun ottamatta ($f_{QA} = 0,9$) kaikkien vertailuun valikoituneiden TROPOMI-mittausten f_{QA} oli 1,0.

TROPOMIn mittaustiedostot sisältävät suuren määrän erilaisia muuttujia, joihin sisältyy myös jokaisen satelliittipikselin mittauksen yksilöllinen virhearvio. Tässä tutkimuksessa käytettyjen *Summed Total Column* -mittausten virhearviona käytetään niille satelliittitiedostossa saatavilla olevaa *precision*-virhearviota. Mittaukset muutettiin mol m^{-2} -yksiköistä yleisemmin käytettyihin molek. cm^{-2} -yksiköihin tiedostossa olevan kertoimen avulla.

ESAn Sentinel-satelliittien mittaukset ovat saatavilla ilmaiseksi Copernicus Open Access Hub -palvelusta (ESA, 2014). Ennen 30.4.2018 tehdyt mittaukset laddattiin kyseisen palvelun *Sentinel-5P Expert Users Data Hub* -osiosta (vain rekisteröityneille käyttäjille), tätä myöhemmät mittaukset puolestaan *Sentinel-5P Pre-Operations Data Hub* -osiosta. Kaikki tässä työssä käytetyt TROPOMI-tiedostot edustavat mittausten *reprocessing*-tuotantotapaa. Tämä tarkoittaa, että tiedostoihin sisältyvät NO_2 -mittaukset on tuotettu jälkeenpäin uudestaan alkuperäisten säteilyvuon mittausten pohjalta käyttäen uudempaa versiota TROPOMIn NO_2 -tulkinata-algoritmista. Vanhoista mittauksista tuotetaan uudet *reprocessing*-versiot aina, kun instrumentin tulkinata-algoritmiin tehdään suurempi versiopäivitys. Kaikki tässä tutkimuksessa käytetyt mittaukset on siten tuotettu samalla NO_2 -algoritmi-versiolla (v1.2.2), mikä tekee niistä keskenään hyvin vertailukelpoisia.

4.1.2 Helsingin Pandora-aseman mittaukset

Tässä työssä TROPOMI-instrumentin NO_2 -mittausten pääasiallisena vertailuinstrumenttina käytetään Helsingissä sijaitsevaa Pandora-instrumenttia, joka on osa maailmanlaajuista PGN-asemaverkostoa (kappale 3.2.3). Se sijaitsee Kumpulan kaupunginosassa, Ilmatieteen laitoksen toimitalon Dynamicumin katolla ($60,2037^\circ\text{N}$, $24,9612^\circ\text{E}$), noin 50 metriä merenpinnan yläpuolella.

Myös Pandora-instrumentin mittauksista poistettiin huonolaatuiset mittaukset ennen vertailua TROPOMIn kanssa. Tämä tehtiin käyttäen jokaiselle mittaukselle saatavilla olevaa *data quality* -lippua, eli kokonaislukua joka voi saada arvot

0, 1, 2, 10, 11 ja 12 (Cede, 2019). Ensimmäiset kolme tarkoittavat laadullisesti varmennettuja korkea-, keski- ja matalaluokkaisia mittauksia, kun taas viimeiset kolme tarkoittavat vastaavia varmentamattomia laatuluokkia. Mittauksen laatu luokitellaan varmentamattomaksi, jos laitetta ei ole kalibroitu mittauksen tekemisen jälkeen. Laitte kalibroidaan uudelleen tyypillisesti aina mittausjakson alussa keväällä, minkä vuoksi kuluvan vuoden mittaukset luokitellaan siten aina varmentamattomiksi. Tämä ei kuitenkaan normaalisti tarkoita että ne olisivat epäluotettavia, sillä laitteen kalibroinnin tarvetta seurataan yleensä jatkuvasti vuoden aikana. Koska instrumentti ei ole toistaiseksi ollut käytössä vuoden 2018 jälkeen, luokitellaan kaikkien sen vuoden mittaukset siten vielä laadullisesti varmentamattomiksi. Vertailuun valittiin keski- ja korkealuokkaiset mittaukset (0, 10, 1 ja 11), sillä pelkästään korkealuokkaisiin mittauksiin (0 ja 10) keskittyminen olisi vähentänyt käytettävissä olevia mittauspareja kolmanneksella. Vertailussa tutkitaan kuitenkin myös pelkästään korkealuokkaisiin mittauksiin pidättäytymisen vaikutusta.

Pandora-mittausten virhearviona käytetään jokaiselle mittaukselle yksilöllistä *uncertainty*-arvoa. Mittausten keskimääräinen ilmamassakerroin ja VCD olivat tutkimuksen aikana (19.4.–29.9.2018) noin $3,9$ ja $6,5 \times 10^{15}$ molek. cm⁻². Herman ym. (2009) kappaleen 3.3 mukaan noin puolet mittausten epävarmuudesta aiheutuu tällaisissa olosuhteissa referenssispektrin epävarmuudesta.

PGN-asemaverkoston mittaukset ovat tyypillisesti saatavilla sen Internet-sivuilla (PGN, 2019), mutta meneillään olevan asemien kalibrointi- ja laadunvarmennuskäytäntöjen yhtenäistämisen vuoksi esimerkiksi Kumpulan Pandora-aseman mittaukset eivät tällä hetkellä kuulu virallisesti saatavilla olevien mittausten joukkoon. Instrumentin mittaukset ladattiin tämän vuoksi asemaverkoston vanhemman Pandonia-palvelun kautta (Pandonia, 2019). Kyseiset mittaukset edustavat samaa laadunvarmennuskäytäntöä kuin mitä sovelletaan tällä hetkellä virallisesti saatavilla olevilla asemilla. Mittaukset ovat saatavilla Dobsonin yksiköissä koko ilmakehän pystypylväspitoisuuksina (*Total Column*). Tätä tutkimusta varten ne muutettiin yleisemmin käytettyihin molek. cm⁻² -yksiköihin kertomalla ne KNMI/ESA (2011) mukaisesti vakiolla $2,6867 \times 10^{16}$.

4.1.3 Kumpulan ilmanlaatuaseman mittaukset

TROPOMI-instrumentin herkkyyttä lähellä maan pintaa tapahtuville pitoisuusvaihteluille tutkitaan Kumpulan ilmanlaatuaseman mittausten avulla. Kyseessä on Helsingin yliopiston ja Ilmatieteen laitoksen yhdessä operoima SMEAR-mittausasema-

verkostoon (*Stations for Measuring Ecosystem-Atmosphere Relationships*) kuuluva SMEAR III -asema Helsingin Kumpulassa (Järvi ym., 2009). Se sijaitsee Kumpulan mäellä Dynamicum-laitosrakennuksen eteläpuolella ($60,2031^{\circ}\text{N}$, $24,9613^{\circ}\text{E}$), noin 26 metriä merenpinnan yläpuolella. Samalla asema sijaitsee noin 100 metrin päässä Helsingin Pandora-asemasta, noin 25 metriä sitä alempana. Asemalla mitataan useaa eri ilmakehän suuretta, mukaan lukien hivenkaasujen pitoisuuksia.

Aseman mittausjärjestelyitä on kuvannut tarkemmin Keronen (2016). NO_2 :n mittaaminen tapahtuu ottamalla näyte ympäröivästä ilmasta noin kolmen metrin korkeudelta asemarakennuksen katolta. Näyte ohjataan teflonputkea pitkin rakennuksen sisällä olevaan APNA-360 -analysaattoriin (Kato ja Yoneda, 1997), joka mittaa näytteen NO_2 -pitoisuuden reaktiossa (R 3.2) emittoituvan säteilyn radiaanssin perusteella. Laite muuntaa typpidioksidin typpimonoksidiksi kuumennetun metallipinnan avulla.

Aseman mittaukset ovat saatavilla tunnin resoluutiolla yksiköissä $\mu\text{g m}^{-3}$, ja ne edustavat edeltävän tunnin keskimääräisiä pitoisuuksia. Mittaukset ovat valmiiksi laatuvarmistettuja, joten huonolaatuisia mittauksia ei tarvinnut erikseen suodattaa pois. Mittauksille ei ollut saatavilla luotettavaa virhearviota.

4.1.4 Uusanalyysiaineisto

Tuulen vaikutusta TROPOMIn ja Pandoran mittauksen väliseen vastaavuuteen tutkitaan ilmakehän rajakerroksen laskennallisen keskimääräisen tuulen suunnan ja nopeuden avulla. Laskut perustuvat Euroopan keskipitkien sääennusteiden keskuksen (*European Centre for Medium-Range Weather Forecasts*, ECMWF) ERA5-uusanalyysiaineistoon (Copernicus Climate Change Service (C3S), 2017), jonka eri kentistä laskuissa käytetään maantieteellisten, paine- ja aikakoordinaattien lisäksi rajakerroksen paksuutta, tuulen nopeuden komponentteja 10 m korkeudella ja eri painepinnoilla, sekä maanpinnan ja kunkin painepinnan geopotentiaaleja. ERA5-tuotteeseen sisältyvä arvio rajakerroksen paksuudesta perustuu Seidel ym. (2012) suosituksen mukaisesti bulk-Richardsonin lukuun (ECMWF, 2019b). Geopotentiaalit muutettiin geopotentiaalikorkeuksiksi jakamalla ne Maan standardipainovoimalla ($9,80665\text{ m s}^{-2}$) ECMWF (2019a) ohjeen mukaisesti. Aineisto ladattiin Climate Data Store -palvelusta (ECMWF, 2017) yhden tunnin ja $0,25^{\circ} \times 0,25^{\circ}$ resoluutiolla.

4.2 Menetelmät

4.2.1 Pitoisuuskartat

Tutkimusalueen tyypillisiä pitoisuuksia tarkastellaan pääkaupunkiseudun alueelle laskettujen keskimääräisten pitoisuuskarttojen avulla. Kartat tuotettiin keskiarvoistamalla TROPOMIn tutkimuksen aikavälillä (19.4.–29.9.2018) tekemät NO₂-mittaukset 1×1 km -resoluutioiseen hilaan. Kyseessä on niin kutsuttu *oversampling*-keskiarvoistus (de Foy ym., 2009), koska keskiarvoistettavan aineiston resoluutio ($7 \times 3,5$ km) on kohdehilaa karkeampi. Algoritmin toiminta voidaan tiivistää seuraavasti:

1. Luo 1×1 km resoluutioinen hila, jonka keskipisteenä on Helsingin keskusta. Hilalle asetetaan jokin tietty koko, esimerkiksi 75×75 km.
2. Projisoi pallomaisen maapallon pinnan koordinaatit (leveys- ja pituusaste) luotuun hilaan käyttäen poikittaista Mercator-projektiota.
3. Alusta jokaiseen hilaruutuun tyhjä vektori NO₂-pitoisuuksia varten.
4. Käy läpi jokainen TROPOMI-tiedosto 19.4.–29.9.2018 väliseltä ajalta.
 - (a) Suodata pois huonolaatuiset mittauspikselit ($f_{QA} < 0,75$).
 - (b) Käy läpi jokainen tiedoston mittauspikseli, joka on hilan alueella.
 - i. Valitse hilaruudut, joiden keskusta on TROPOMIn pikselin alueella.
 - ii. Lisää valittujen hilaruutujen vektoreihin TROPOMI-pikselin NO₂-pitoisuus.
5. Kun viimeinen tiedosto on käyty läpi, laske jokaisen hilaruudun vektorin keskiarvo. Saatu arvo edustaa typpidioksidin keskimääräistä pitoisuutta kyseisen hilaruudun alueella valitulla aikavälillä.

Oversampling-menetelmän avulla on mahdollista erottaa tai ”saada näkyviin” instrumentin omaa resoluutiota pienempiä alueellisia vaihteluita, kun keskiarvoistusaika on riittävän pitkä eivätkä tarkasteltavan aineiston hilaruudut sijaitse aina samassa paikassa. Menetelmän käyttö on mahdollista TROPOMIn mittausten tapauksessa, sillä satelliitin tarkka paikka taivaalla vaihtelee päivästä toiseen. Yllä oleva algoritmi mahdollistaa myös muiden tilastollisten tunnuslukujen kuin keskiarvon käytön, sillä hilaruutujen vektoreihin kootuista arvoista voidaan laskea myös esimerkiksi mediaani tai keskihajonta.

4.2.2 Mittausten valinta samaan aikaan ja paikkaan

Kuten kappaleessa 3.2.3 selitettiin, eri instrumenteilla tehtyjen mittausten keskinäinen vertailu edellyttää mittausten valintaa vastaamaan toisiaan mahdollisimman hyvin ajassa ja paikassa. Sekä Pandora että ilmanlaatuasema ovat kiinteitä mittauslaitteita, jotka tekevät mittauksia jatkuvalla periaatteella. TROPOMI on puolestaan satelliitti-instrumentti, joka tekee mittauksia Helsingin alueella vain lentäessään sen yli 2–3 kertaa päivässä. Oli siis tarkoituksenmukaista valita maa-asemien mittaukset TROPOMI:n ylilentoajan perusteella. Toisaalta koska maa-asemat tekevät mittauksia vain yhdessä paikassa ja TROPOMI koko maapallolla, oli tarkoituksenmukaista valita TROPOMI:n mittaukset maa-asemien sijainnin perusteella.

Vertailuun valittiin TROPOMI:n mittauksista ne pikselit, jotka sijaitsivat Helsingin Pandora-aseman yläpuolella. Kutakin valittua pikseliä vastaamaan valittiin Pandoran mittauksista ajallisesti lähin suhteessa TROPOMI-pikselin mittausaikaan (eli S5P:n ylilentoaikaan). Valitun mittauksen ja ylilentoajan välinen ero ei kuitenkaan saanut olla suurempi kuin 10 minuuttia. Käytännössä suurin havaittu ero oli 4 minuuttia ja aikaerojen keskiarvo noin 30 sekuntia. Nämä valintakriteerit vastaavat S5P Mission Performance Centre:n TROPOMI- ja Pandora-instrumenttien rutiini-vertailuissa käyttämiä periaatteita (S5P MPC, 2019) sillä erolla, että suurin sallittu aikaero oli 30 minuutin sijasta kymmenen.

Kumpulan ilmanlaatuaseman mittaukset interpoloitiin lineaarisesti TROPOMI:n ylilentoaikoihin, sillä niiden aikaresoluutio (yksi tunti) on paljon Pandora-mittauksia karkeampi. Interpoloitaessa ilmanlaatuaseman mittausten aikaleimoina käytettiin edeltävän tunnin keskikohtaa eli alkuperäisiä aikaleimoja 30 minuuttia aikaisempia aikoja, sillä tällä tavalla korjatun aikaleiman oletettiin edustavan parhaiten keskimääräistettyä aikaväliä (edeltävä tunti). Tämän aikaviiveen todettiin lisäksi ristikorrelaatiotarkastelun avulla tuottavan parhaimman korrelaation ilmanlaatu- ja Pandora-aseman mittausten välillä, mikä tukee edellä tehtyä oletusta aikaleimojen edustavuudesta.

4.2.3 Tilastollinen vertailu

Pandoran ja TROPOMI:n mittausten välistä vastaavuutta arvioidaan erilaisten tilastollisten tunnuslukujen avulla, joita valittaessa otettiin huomioon taulukossa 3.2 esitetyt tavoitearvot ja S5P MPC (2019) esittämät tulokset. Vertailut tehdään käyttäen erilaisia mittausten välisiin eroihin perustuvia tunnuslukuja, minkä lisäksi mittausten välistä korrelaatiota kvantifioidaan Pearsonin korrelaatiokertoimen sekä kahdella

eri menetelmällä tehdyn lineaarisen suorasovituksen avulla.

Mittausten välisiin eroihin perustuvista tunnusluvuista tärkeimmät ovat absoluuttisten erojen keskiarvo (AEK) ja suhteellisten erojen mediaani (SEM). Ne laskettiin seuraavasti:

$$\text{AEK} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\text{VCD}_{\text{TROPOMI},i} - \text{VCD}_{\text{Pandora},i}) \quad (4.1)$$

$$\text{SEM} = \text{median} \left(100 \% \times \frac{\text{VCD}_{\text{TROPOMI},i} - \text{VCD}_{\text{Pandora},i}}{\text{VCD}_{\text{Pandora},i}} \right), \quad (4.2)$$

missä n on mittausparien lukumäärä. Positiivinen AEK tai SEM tarkoittaa siis sitä, että TROPOMI keskimäärin yliarvioi pitoisuuksia Pandoraan verrattuna, ja negatiivinen että se aliarvioi niitä. Koko mittausjoukolla laskettua SEM-arvoa vertaillaan taulukossa 3.2 esitettyyn suhteellisten erojen tavoitteeseen, mikä on yhtenevä käytäntö S5P MPC (2019) esittämien tulosten kanssa. Lisäksi mittauseroista laskettua keskihajontaa verrataan vastaavaan taulukon 3.2 tavoitteeseen.

Pandoran ja TROPOMIn mittauksen välistä korrelaatiota arvioidaan pääasiassa Pearsonin korrelaatiokertoimen avulla, minkä lisäksi käytetään kahden eri lineaarisen suorasovituksen kulmakertoimia. Käytetyt sovitukset ovat tavallinen pienimmän neliösumman menetelmä sekä niin kutsuttu Yorkin sovitus (York ym., 2004). Pienimmän neliösumman menetelmä on yleisimmin käytetty suorasovitusmenetelmä, mutta se on ongelmallinen kahdesta syystä: se minimoi havaintojen ja sovitetun suoran välisen neliöidyn etäisyyden joko x - tai y -suunnassa, muttei molempia samaan aikaan, eikä se tämän lisäksi ota huomioon havainnoissa mahdollisesti olevaa epävarmuutta. Wu ja Yu (2018) ja Mikkonen ym. (2019) ovat todenneet, että Yorkin sovitus on yksi parhaita menetelmiä kahden eri mittausjoukon välisen lineaarisen riippuvuuden arvioimiseksi, jos mittauksen epävarmuus tiedetään. Sovitukset tehtiin esittämällä TROPOMIn mittaukset Pandora-aseman mittauksen funktiona.

Mittausten perusteella laskettujen tunnuslukujen epävarmuutta arvioidaan keskivirheen kasautumislain avulla sellaisissa tapauksissa, joissa yksittäisten mittauksen epävarmuus tiedetään:

$$\sigma_f = \sqrt{\sum_{j=1}^m \left(\sigma_{x_j} \frac{\partial f}{\partial x_j} \right)^2}, \quad (4.3)$$

missä f on tutkittava funktio (tunnusluku), m mittauksen lukumäärä, σ_{x_j} j :nnen mittauksen virhe, ja x_j j :s mittaus. Esimerkiksi keskiarvon tapauksessa

$$f = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{1}{n}, \quad (4.4)$$

jolloin (4.3) voidaan nyt kirjoittaa keskiarvolle:

$$\sigma_{\text{ka}} = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (\sigma_{x_i})^2}. \quad (4.5)$$

AEKin virhe voidaan puolestaan johtaa vastaavasti

$$f = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - y_i) \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{1}{n}; \frac{\partial f}{\partial y_i} = -\frac{1}{n}, \quad (4.6)$$

josta saadaan

$$\sigma_{\text{AEK}} = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (\sigma_{\text{TROPOMI},i})^2 + (\sigma_{\text{Pandora},i})^2}. \quad (4.7)$$

Ilmanlaatuaseman mittauksille ei ollut saatavilla luotettavaa virhearviota (kappale 4.1.3), minkä vuoksi sen mittauksista laskettujen keskiarvojen epävarmuus arvioidaan keskiarvon keskivirheen avulla:

$$\sigma_{\text{ka}} = \frac{s}{\sqrt{n}}, \quad (4.8)$$

missä s on mittausten keskihajonta ja n niiden lukumäärä.

4.2.4 Rajakerroksen tuulen määrittäminen

Tuuli kuljettaa mukanaan erilaisia ilmakehän ominaisuuksia kuten lämpöä, kosteutta, ja ilmakehässä olevia hivenkaasuja kuten typpidioksidia. Se alentaa hivenkaasujen keskimääräisiä pitoisuuksia levittämällä niiden päästöjä laajemmalle alueelle, mikä toisaalta alentaa hivenkaasujen pitoisuuksia päästöjen syntyalueilla ja korottaa niitä syntyalueiden ulkopuolella. Nämä mekanismit voivat vaikuttaa TROPOMIn ja maanpinta-asemien mittausten väliseen korrelaatioon, sillä maanpinta-asemat ovat herkempiä pitoisuuksien paikalliselle vaihtelulle.

Useat NO₂:n satelliittimittauksia käsitelleet tutkimukset ovat pyrkineet ottamaan tuulen vaikutuksen huomioon laskemalla sen nopeudelle ja suunnalle keskimääräisen arvon ilmakehän rajakerroksessa, missä suurin osa NO₂:sta tyypillisesti on (kappale 2.2.1). Beirle ym. (2011) tutkivat tuulen vaikutusta NO₂:n päästöihin laskemalla keskiarvon 500 m alapuolella olevista tuulikentistä ECMWF:n operatiivisessa mallissa, kun Ialongo ym. (2014) puolestaan käyttivät 950 hPa alapuolelta laskettua keskiarvoa. Kumpikaan näistä lähestymistavoista ei ota suoraan huomioon varsinaista rajakerroksen paksuutta, mikä voi johtaa virheellisiin tuloksiin ja tulkitseihin. Tämän vuoksi tätä työtä varten haluttiin kehittää rajakerroksessa vallitsevan keskimääräisen tuulen arvioimiseksi algoritmi, joka ottaisi rajakerroksen paksuuden

dynaamisesti huomioon. Algoritmin pohjana toimii ECMWF:n ERA5-uusanalyysituote ja siihen sisältyvä laskennallinen arvio rajakerroksen paksuudesta, joita on jo käsitelty tarkemmin kappaleessa 4.1.4. Algoritmin toiminta voidaan kuvata seuraavasti:

1. Interpoloi maanpinnan korkeus, jokaisen painepinnan geopotentialikorkeus, rajakerroksen paksuus, tuulen nopeuden komponentit jokaisella painepinnalla sekä tuulen nopeuden komponentit 10 metrin korkeudella lineaarisesti mittauksen aika- ja paikkakoordinaatteihin.
2. Lisää maanpinnan geopotentialikorkeuteen rajakerroksen paksuus. Tulos on rajakerroksen huipun geopotentialikorkeus.
3. Valitse tarkasteluun ne painepinnat, jotka sijaitsevat rajakerroksen huipun alapuolella ja yli 10 m korkeudella.
4. Interpoloi tuulen nopeuden komponentit lineaarisesti rajakerroksen huipun korkeudelle.
5. Integroi tuulen nopeuden komponentit numeerisesti korkeuden suhteen 10 m korkeudelta rajakerroksen huipulle (MATLABin `trapz`-funktio), jaa tulos rajakerroksen paksuudella vähennettynä 10 metrillä. Tulos on tuulen nopeuden komponenttien keskimääräinen suuruus ilmakehän rajakerroksessa.

Yllä olevaa algoritmia sovellettiin myös keskimääräisen rajakerroksen tuulen arvioimiseksi yhden TROPOMin pikselin alueella. Tällöin tuulen nopeus laskettiin ensin erikseen pikselin jokaisessa neljässä kulmassa sekä sen keskustassa, minkä jälkeen saaduista tuloksista laskettiin alueellinen keskiarvo. Tulos edustaa tällöin keskimääräistä tuulen nopeutta pikselin alueella samaan tapaan kuin pikselin mittaus edustaa keskimääräistä NO_2 -pitoisuutta sen alueella.

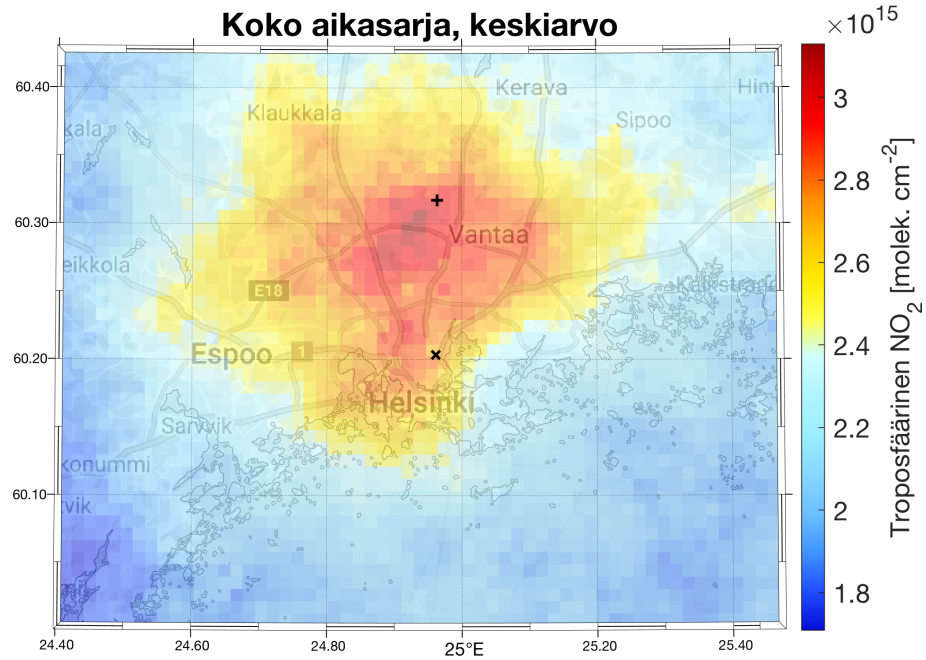
5. Tulokset

Tässä luvussa käydään läpi työn keskeisimmät tulokset. Tarkastelun kohteena olevan Kumpulan alueen keskimääräisiä pitoisuuksia tarkastellaan ensin pitoisuuskarttojen avulla, minkä jälkeen siirrytään varsinaiseen TROPOMI-instrumentin ja Kumpulan Pandora-aseman mittausten väliseen vertailuun. Vertailu tehdään ensin kvalitatiivisesti pistediagrammien avulla, minkä jälkeen se toistetaan kvantitatiivisesti käyttäen erilaisia tilastollisia tunnuslukuja. Lopuksi eri instrumenttien mittauksia vertaillaan aikasarjojen avulla.

5.1 Pääkaupunkiseudun pitoisuudet

Kuvassa 5.1 on esitetty TROPOMI-instrumentin mittausten perusteella laskettu pääkaupunkiseudun alueen keskimääräinen NO_2 -pitoisuus tutkimuksen aikavälillä 19.4.–29.9.2018. Typpidioksidin lyhyestä eliniästä johtuen (kappale 2.2.1) kuvan perusteella voidaan tehdä päätelmiä myös NO_2 :n lähteiden sijainnista, sillä se ei elinikänsä aikana yleensä ehdi kulkeutumaan kauas lähdealueiltaan. Lähteiden tulkin-
taa helpottaa lisäksi kuvaan sisältyvä ajallinen keskiarvoistus. Sen seurauksena korkeimpien pitoisuuksien voidaan kuvassa 5.1 olettaa keskittyvän lähelle alueita, joilla pitoisuudet ovat jatkuvasti koholla (lähdealueet).

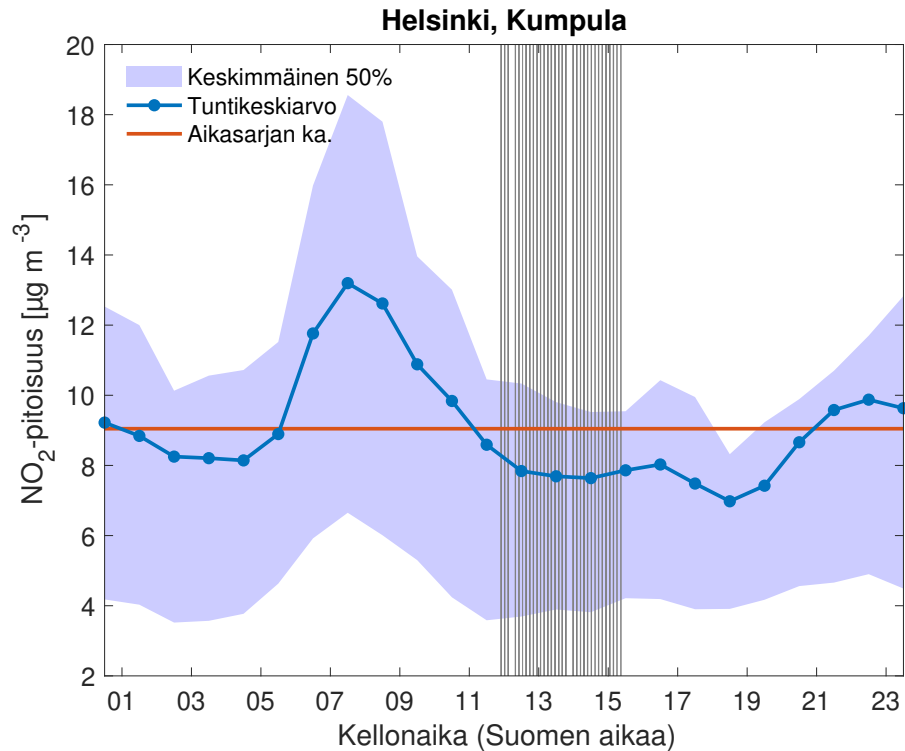
Helsingin Pandora-aseman sijainti on merkitty kuvaan 5.1 mustalla rastilla. Kuvan perusteella asema sijaitsee lähiympäristönsä ja koko pääkaupunkiseudun suhteen melko alhaisten pitoisuuksien alueella. Korkeimmat pitoisuudet sijaitsevat kuvassa Kehä III:n varrella lähellä Helsinki-Vantaan lentokenttää (musta risti). Ottaen huomioon, että typpidioksidin suurin lähde ovat erilaiset polttomoottorit, ja että Suomen vilkkaimmin liikennöity tieosuus vuonna 2018 oli Kehä I:n varrella (Väylävirasto, 2019), havaittu korkeimpien pitoisuuksien alue saattaa johtua lentokentän läheisyydestä. Samalla voidaan todeta, etteivät korkeat pitoisuudet ja suuret liikennemäärät eri teillä korreloi selkeästi toistensa kanssa: esimerkiksi erittäin vilkas Kehä I näkyy kuvassa suhteellisen alhaisten pitoisuuksien alueena. Syy tähän



Kuva 5.1: Typpidioksidin keskimääräinen pitoisuus pääkaupunkiseudulla 19.4.–29.9.2018 välisenä aikana TROPOPOMI-instrumentin mittauksen perusteella. Mittaukset on sovitettu tasaväliseen hilaan, jonka resoluutio on 1×1 km. Helsingin Pandora-instrumentin sijainti on merkitty mustalla rastilla, Helsinki-Vantaan lentokentän sijainti mustalla ristillä. Taustakarttana on Google Maps. Meren rantaviivat perustuvat GSHHG-tietokantaan (Wessel ja Smith, 2017), järvien rantaviivat Ranta10-aineistoon (SYKE ja MML, 2016).

saattaa olla satelliitin ylilentoaika suhteessa liikenteen ja siten typpidioksidin päivittäiseen sykliin. Kuvassa 5.2 on esitetty S5P:n ylilennot suhteessa typpidioksidin keskimääräiseen vuorokausivaihteluun Kumpulan ilmanlaatuasemalla tutkimuksen aikavälillä. Typpidioksidilla on päivittäin tyypillisesti 1–2 työmatkaliikenteestä johtuvaa pitoisuushuippua (WHO, 2006). Kumpulan asemalla näistä näkyy käytännössä vain yksi, joskin noin klo. 16 erottuu heikosti myös päivän toinen pitoisuushuippu. Sentinel-5P:n Helsingin ylilennot ajoittuvat kuvan 5.2 mukaan pitoisuushuippujen väliselle, suhteellisen alhaisten pitoisuuksien jaksolle. TROPOMI:n mittaukset edustavat siis noin aikaväliä 12.00–15.00, jolloin tieosuusjärjestys liikennemäärien perusteella voi olla eri kuin vuoden aikana keskimäärin.

Ialongo ym. (2016) totesivat vastaavassa OMI- ja Pandora-instrumentteja Helsingissä vertailevassa tutkimuksessaan, että typpidioksidin pitoisuudet ovat viikonloppuina alhaisempia arkipäiviin verrattuna johtuen vähäisemmästä työmatkaliikenteestä ja teollisuustoiminnasta. Myös TROPOMI havaitsee saman eron arkipäivien ja viikonloppujen keskimääräisten NO_2 -pitoisuuksien välillä (kuva 5.3). Kuvan kahta paneelia vertailemalla voidaan myös havaita, ettei lentokentän alue vaikuta olevan



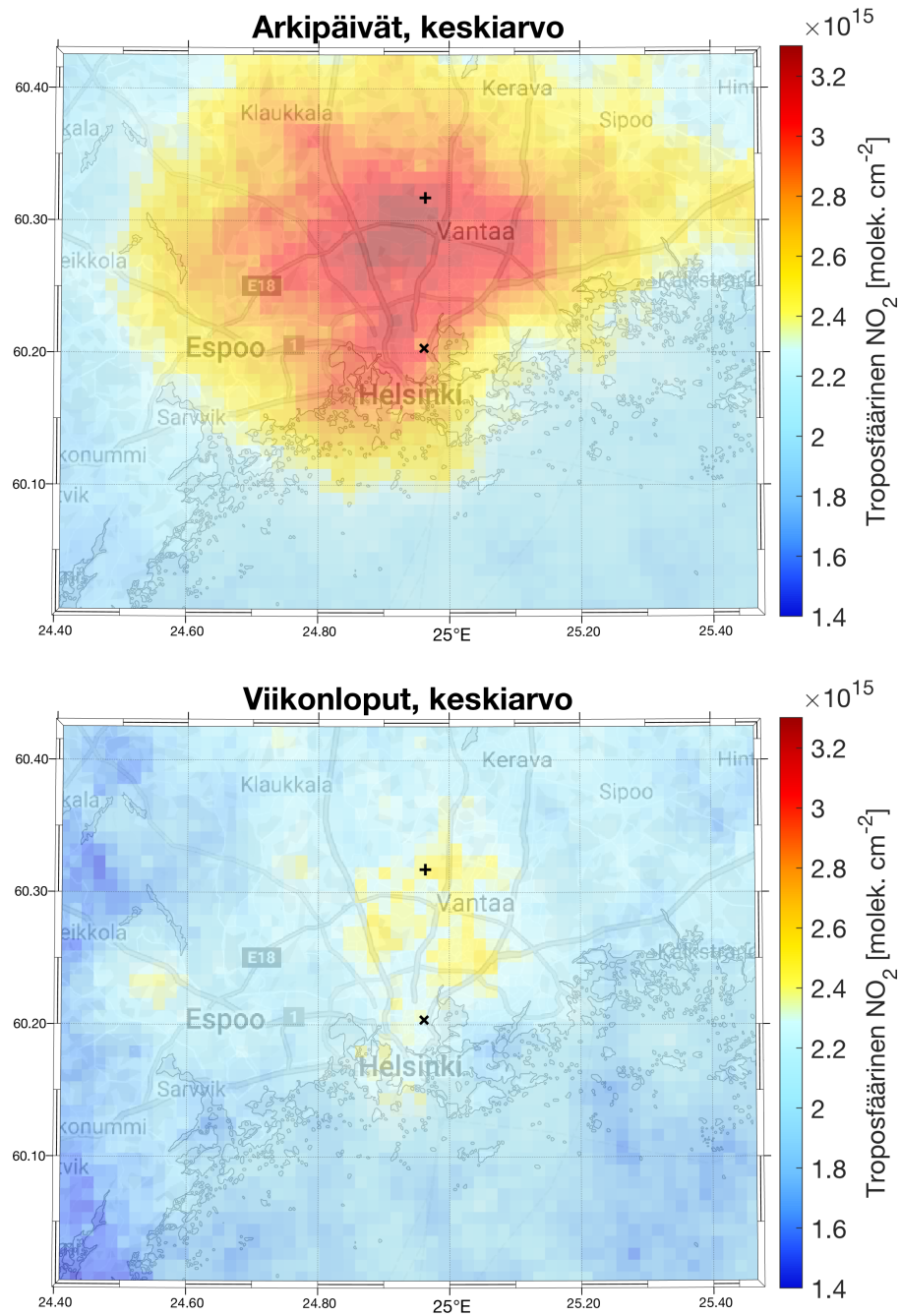
Kuva 5.2: Typpidioksidin keskimääräinen pitoisuus vuorokauden eri aikoina Kumpulan ilmanlaatuasemalla aikavälillä 19.4.–29.9.2018. Vaaleansininen alue edustaa jokaisen tunnin mittauksen keskimäästä 50 % eli niin kutsuttua kvartiiliväliä. Pystysuuntaiset harmaat viivat edustavat jo-kaista tutkimuksen vertailussa käytettyä Sentinel-5P -satelliitin ylilentoa, eli yksittäisten TROPOMI-mittausten ajanhetkiä.

suhteessa yhtä korkeiden pitoisuuksien alue viikonloppuisin kuin se on arkipäivisin.

5.2 TROPOMIn ja Kumpulan Pandora-aseman mittauksen vertailu

5.2.1 Kvalitatiivinen vertailu

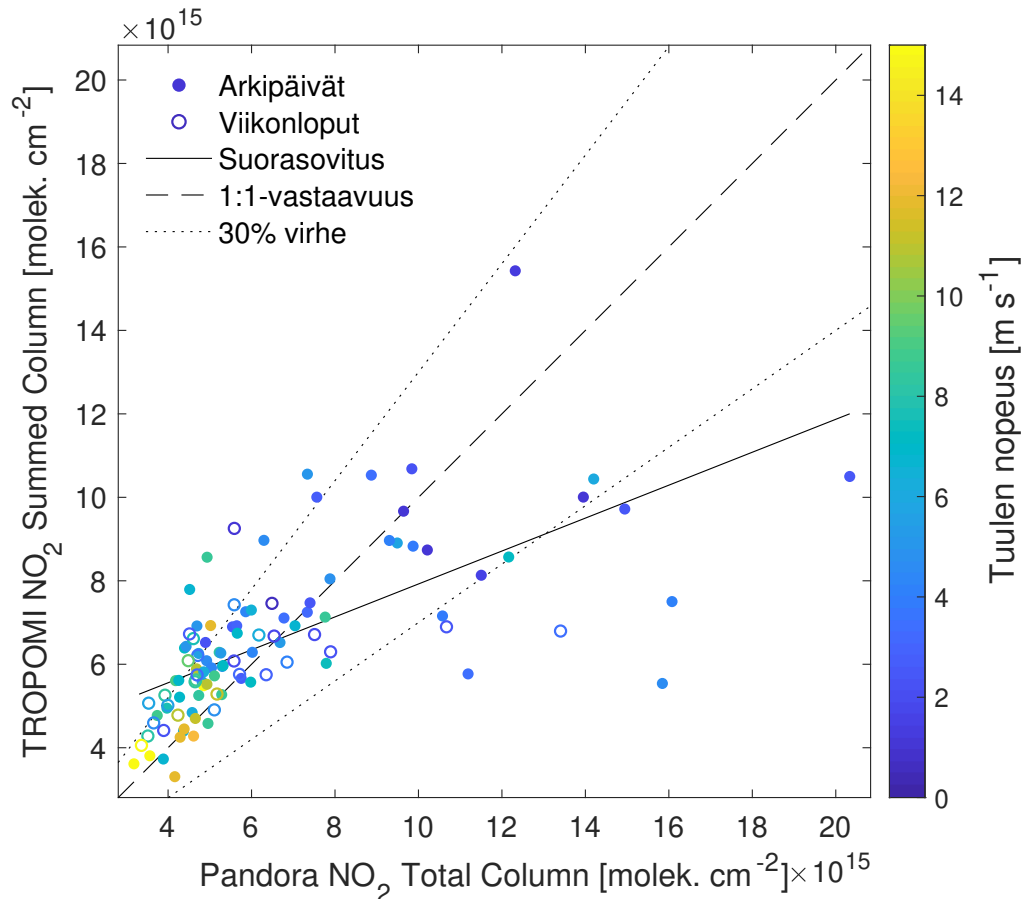
Kuvassa 5.4 on esitetty kaikki tutkimuksen aikaväliltä löytyneet, laatuvaatimukset täyttäneet samanaikaiset ja -paikkaiset TROPOMIn ja Pandoran NO_2 -mittaukset. Täydellisessä tapauksessa eri instrumenttien mittaukset olisivat aina yhtäsuuria, eli kaikki kuvaajan pisteet olisivat origon kautta kulkevalla suoralla, jonka kulmakerroin on 1 (kuvassa 1:1-katkoviiva). Käytännössä näin ei kuitenkaan tapahdu, sillä instrumentit ja niiden mittausperiaatteet eroavat selkeästi toisistaan. TROPOMI esimerkiksi mittaa ilmakehästä siroavaa auringon säteilyä, Pandora puolestaan suo-



Kuva 5.3: Typpidioksidin keskimääräinen pitoisuus pääkaupunkiseudulla arkipäivinä ja viikonloppuina aikavälillä 19.4.–29.9.2018. TROPOMI-instrumentin mittaukset on keskiarvoistettu hiilaan, jonka resoluutio on 1×1 km. Helsingin Pandora-instrumentin sijainti on merkitty mustalla rastilla, Helsinki-Vantaan lentokentän sijainti mustalla ristillä.

raan auringosta tulevaa säteilyä. Tästä johtuen niiden tulkinta-algoritmit poikkeavat toisistaan, minkä lisäksi ne käyttävät ja tarvitsevat erilaisia syötetietoja. TROPOMI-

MIn ja Pandoran mittaukset edustavat myös erikokoisten alueiden keskimääräisiä pitoisuuksia, sillä yksi TROPOMIn mittauspikseli edustaa keskimääräistä pylväspitoisuutta $7 \times 3,5$ km kokoisen alueen yläpuolella, kun Pandoran mittaukset puolestaan perustuvat pitoisuuksiin sen $1,6^\circ$ levyisen näkökentän sisällä. 1:1-suora jakaa kuvan 5.4 edelleen kahteen osaan: sen alla TROPOMI aliarvioi pitoisuuksia suhteessa Pandoraan, ja sen yläpuolella TROPOMI yliarvioi niitä.



Kuva 5.4: TROPOMI-instrumentin NO₂-mittaukset esitettynä samanaikaisten ja -paikkaisten Pandora-aseman mittausten funktiona. Pisteiden värillä on merkitty mittausten aikaisen rajakerroksen keskimääräisen tuulen nopeutta. Arkipäivien ja viikonloppujen mittaukset on erotettu toisistaan täysinäisten ja onntojen pisteiden avulla. Mittauksiin tehty suorasovitus (pienin neliösumma) on esitetty mustalla viivalla, teoreettinen 1:1-vastaavuus katkoviivalla, ja 30 % suurusten mittauserojen raja pisteviivoilla (kappale 3.2.3).

Kuvan 5.4 mukaan lukumäärällisesti suurimmassa osassa mittauksia TROPOMI yliarvioi pitoisuuksia Pandoraan verrattuna, mikä on yllättävää kaupungissa tehdyille vertailulle: TROPOMIn pikselit ovat suuremmasta alueellisesta kattavuudesta johtuen vähemmän herkkiä paikallisille pitoisuusvaihteluille Pandoran mit-

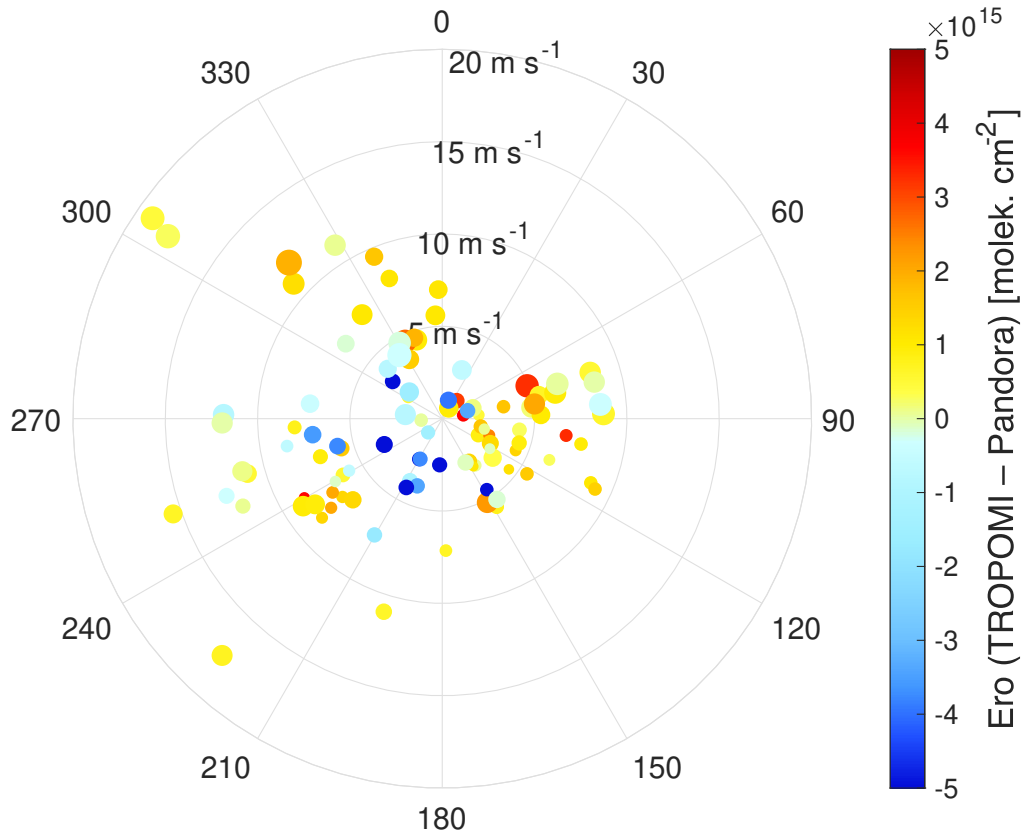
tauksiin verrattuna, minkä seurauksena TROPOMI tyypillisesti aliarvioi pitoisuuksia korkeiden pitoisuuksien alueilla (kuten kaupungeissa) Pandora-instrumentteihin verrattuna (S5P MPC, 2019). Tämä ilmiö voidaankin nähdä kuvassa 5.4: TROPOMIn ja Pandoran mittausten välinen ero (TROPOMI – Pandora, kuten yhtälössä (4.1)) on negatiivinen tapauksissa, jolloin Pandoran mitaamat pitoisuudet ovat olleet erityisen korkeita (aliarviointi) ja positiivinen kun ne ovat olleet suhteellisen alhaisia (yliarviointi). Kumpulan alue ei siis vaikuta kokonaisuutena edustavan tyypillistä kaupunkiympäristöä.

Kappaleessa 3.2.3 kerrottiin S5P MPC (2019) määrittelevän TROPOMIn *Summed Total Column* -tuotteen tavoitearvot tropos- ja stratosfääristen NO_2 -tuotteiden tavoitteiden keskiarvona (taulukko 3.2). Ottaen huomioon, että tutkimusaikana stratosfäärinen pylväspitoisuus Kumpulan yläpuolella oli noin 60 % koko ilmakehän pylväspitoisuudesta, voidaan tällä tavalla laskettuja tavoitteita pitää hyvänä arviona Kumpulan tapauksessa. Kuvaan 5.4 on merkitty pisteviivoilla tällä tavalla lasketun 30 % suuruisen suhteellisen virheen rajat; suurin osa mittauksista asettuu niiden rajaamalle alueelle.

Kuvassa 5.4 on eroteltu mittaukset tuulen nopeuden sekä arkipäivien ja viikonloppujen mukaan. Kuten jo kuvasta 5.3 nähtiin, viikonloppuisin mitataan tyypillisesti alhaisempia typpidioksidin pitoisuuksia kuin arkipäivisin: käytännössä kaikki yli 8×10^{15} molek. cm^{-2} suuruiset mittaukset tehtiin tutkimuksen aikana arkipäivisin. Lisäksi havaitaan, että pitoisuudet korreloivat negatiivisesti tuulen nopeuden kanssa: alhaisia pitoisuuksia havaittiin tyypillisesti voimakkaiden tuulten aikaan, ja korkeita pitoisuuksia heikkojen tuulten aikaan. Tämä johtuu todennäköisesti tuulen aiheuttamasta NO_2 :n päästöjen advektiosta: voimakkaat tuulet levittävät päästöjä laajemmalle alueelle, mikä alentaa keskimääräisiä pitoisuuksia.

Seuraavaksi tarkastellaan TROPOMIn ja Pandoran mittausten välisten erojen samanaikaista riippuvuutta tuulen suunnasta, nopeudesta ja rajakerroksen paksuudesta (kuva 5.5). Negatiivisimmat erot (Pandora > TROPOMI) korreloivat parhaiten etelän- ja lounaanpuoleisten, suhteellisen heikkojen tuulten ja suhteellisen matalan rajakerroksen kanssa. Helsingin keskusta sijaitsee Kumpulasta katsottuna etelässä ja lounaassa, joten ilmeisesti keskustasta kulkeutuvat, oletettavasti korkeat NO_2 -pitoisuudet näkyvät paremmin paikallisille pitoisuuksille herkän Pandoran mittauksissa. Positiivisimmat erot (TROPOMI > Pandora) korreloivat parhaiten idänpuoleisten, suhteellisen heikkojen tuulten kanssa, mutta selvää yhteyttä rajakerroksen paksuuden kanssa ei ole. S5P MPC (2019) mukaan positiivisia eroja mitataan yleensä typpidioksidin pitoisuuksien tausta-alueilla. Alueelliset pitoisuudet ovatkin

Kumpulasta päin katsottuna pienimpiä juuri idässä (kuva 5.1), joten havaittu idänpuoleisten tuulten ja positiivisten erojen välinen korrelaatio sopii yhteen S5P MPC (2019) tulosten kanssa.



Kuva 5.5: TROPOMIn ja Pandoran mittausten välisen eron ($\text{TROPOMI} - \text{Pandora}$) riippuvuus tuulen suunnasta ja nopeudesta sekä rajakerroksen paksuudesta (mittaushetkellä TROPOMIn pikselin alueella). Eron suuruutta on merkitty pisteiden värillä, rajakerroksen paksuutta pisteiden pinta-alalla, tuulen nopeutta pisteiden radiaalisella etäisyydellä kuvaajan keskustasta, ja suuntaa josta on tuullut pisteiden asemalla kuvaajassa (reunalla olevat asteluvut).

Negatiivisten erojen ja suhteellisen matalan rajakerroksen välinen näennäinen yhteys (tuulen puhaltaessa korkeiden pitoisuuksien suunnasta) voi selittyä TROPOMIn pystypylväspitoisuuksien tulkinta-algoritmin toimintaperiaatteella. Koko ilmakehän ilmamassakerroin lasketaan van Geffen ym. (2019) yhtälön (13) mukaan ilmakehän eri kerrosten ilmamassakertoimien keskiarvona painotettuna kerrosten pystypylväspitoisuudella, mikä edellyttää siten tietoa typpidioksidin pystysuuntaisesta jakaumasta ilmakehässä. Tämä tieto saadaan TM5-MP -kuljetusmallista, jonka on todettu aliarvioivan alailmakehän NO_2 -pitoisuuksia (Williams ym., 2017). Suurin osa NO_2 :sta on yleensä rajakerroksessa, joten tilanteessa jossa rajakerroksen huippu on matalalla ja typpidioksidi siten keskittynyt lähelle maanpintaa, voi pääosa

troposfäärin NO₂-pitoisuuksista jäädä TM5-MP -mallilta huomaamatta. van Geffen ym. (2019) yhtälössä (13) olevat ilmakehän eri kerrosten ilmamassakertoimet m_l ovat rajakerroksessa pienempiä kuin ylempänä ilmakehässä (Leue ym., 2001; Boersma ym., 2004), minkä vuoksi rajakerroksen pystypylväspitoisuuksia n_l aliarvioitaessa koko ilmakehän ilmamassakertoimeksi saadaan liian suuri arvo. Yhtälön (3.4) perusteella tämä johtaa siihen, että TROPOMI aliarvioi koko ilmakehän pystypylvään NO₂-pitoisuutta. Vastaava ongelma ei koske Pandora-instrumenttia, sillä sen tulkinta-algoritmi ei tarvitse tietoa NO₂:n pystyjakaumasta (kappale 3.2.3). Erojen ja rajakerroksen paksuuden välillä ei kuitenkaan ole tilastollisesti merkitsevää korrelaatiota (95 % merkitsevyystasolla) edes etelän- ja lounaanpuoleisia tuulia tarkasteltaessa.

Heikot tuulet ovat kuvan 5.5 perusteella yhteydessä itseisarvoltaan suuriin instrumenttien mittausten välisiin eroihin ja voimakkaat tuulet pieniin eroihin. Tämä johtuu oletettavasti jo kuvan 5.4 yhteydessä mainitusta tuulen advektiosta, jolla voidaan olettaa olevan suurempi vaikutus paikallisille pitoisuuksille herkün Pandoran mittauksiin. Tämän seurauksena TROPOMIn ja Pandoran mittausten välisen eron itseisarvo keskimäärin pienenee tuulen nopeuden kasvaessa. Selvää yhteyttä rajakerroksen paksuuden ja tuulen nopeuden välillä ei voida nähdä.

Lopuksi kuvasta 5.5 voidaan huomioida, että rajakerros on yleensä alhaisempi etelän- (tuulen suunta 90°–270°) kuin pohjoisenpuoleisten tuulten vallitessa. Tutkimus ajoittui vuoden 2018 kevään, kesän ja syksyn ajalle, ja noin puolet kaikista mittauspareista on huhtikuulta tai toukokuulta (52 kappaletta). Kevään ja alkukeksän aikana meri on päiväsaikaan pääosin maata viileämpi, sillä sen lämpeneminen talven jälkeen kestää pitkään veden suuresta lämpökapasiteetista ja meren pystysuuntaisesta sekoittumisesta johtuen (Stull, 1988). Tällöin kylmältä mereltä puhaltava tuuli aiheuttaa maan ylle termisen sisäisen rajakerroksen (*Thermal Internal Boundary Layer*; Stull, 1988), jonka paksuus kasvaa sisämaahan päin. Vastaavasti sisämaassa (pohjoisen suunnassa) lämpötila vaihtelee päivän aikana voimakkaammin, minkä seurauksena rajakerros on päivällä yleensä korkeampi maan kuin meren yllä. Pohjoisesta puhaltava tuuli tuo siten Kumpulan alueelle ilmamassaa, jonka rajakerros on paksumpi.

5.2.2 Kvantitatiivinen vertailu

TROPOMIn ja Pandoran mittausten tilastollisen vertailun tulokset on esitetty taulukossa 5.1. Kaikkien mittausparien lisäksi taulukossa on esitetty vastaavat tilastot

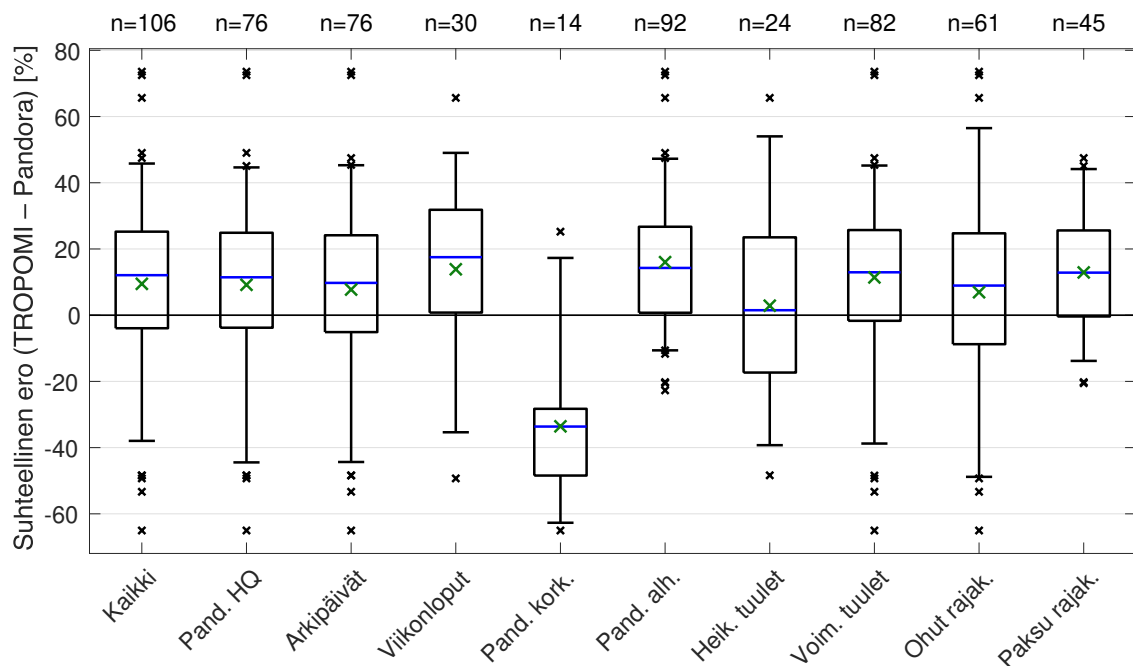
Taulukko 5.1: Pandora- ja TROPOMI-instrumenttien mittausten tilastollinen vertailu. Taulukon ylärivillä SEM (suhteellisten erojen mediaani) on laskettu yhtälöllä (4.2), AEK (absoluuttisten erojen keskiarvo) yhtälöllä (4.1) ja ilmoitetut virherajat yhtälöllä (4.7). s on AEKin laskemisessa käytettyjen erojen keskihajonta, R mittausten välinen Pearsonin korrelaatiokerroin, kk_{PNS} kuvaan 5.4 pienimmän neliösumman menetelmällä sovitetun suoran kulmakerroin, kk_{YOR} Yorkin regressiolla tehdyn suorasovituksen kulmakerroin, ja n mittausparien lukumäärä. Vasemmassa sarakkeessa ”Pandora HQ” tarkoittaa mittauspareja, joiden Pandora-mittaus on korkealaatuinen (data quality 0 tai 10), ”Pandora kork./alh.” mittauspareja, joiden Pandora-mittaus on yli/alle 10×10^{15} molek. cm⁻², ”Heikot/Voim. tuulet” mittauspareja, joita mitattaessa rajakerroksen tuulen nopeus oli alle/yli 3 m s⁻¹, ja ”Ohut/paksu rajak.” mittauspareja, joita mitattaessa rajakerroksen paksuus oli alle/yli 1 km. AEK ja s ovat yksiköissä 10¹⁵ molek. cm⁻².

Mittausparit	SEM [%]	AEK	s	R	kk_{PNS}	kk_{YOR}	n
Kaikki	12,1	$0,03 \pm 0,18$	2,4	0,66	0,39	0,40	106
Pandora HQ	11,4	$0,03 \pm 0,20$	2,5	0,66	0,41	0,39	76
Arkipäivät	9,8	$-0,11 \pm 0,23$	2,6	0,66	0,40	0,42	76
Viikonloput	17,5	$0,37 \pm 0,26$	1,9	0,50	0,26	0,34	30
Pandora kork.	-33,6	$-4,73 \pm 0,60$	3,5	0,16	0,15	0,16	14
Pandora alh.	14,3	$0,75 \pm 0,18$	1,0	0,78	0,80	0,77	92
Heikot tuulet	1,5	$-0,50 \pm 0,45$	3,0	0,64	0,38	0,36	24
Voim. tuulet	13,0	$0,18 \pm 0,19$	2,2	0,58	0,33	0,37	82
Ohut rajak.	8,9	$-0,39 \pm 0,26$	3,0	0,61	0,33	0,30	61
Paksu rajak.	12,9	$0,60 \pm 0,23$	1,0	0,78	0,86	0,81	45

myös eri kriteerien mukaan jaettujen mittausparien alaryhmille. Näitä ryhmiä vastaavat laatikkodiagrammit on lisäksi esitetty kuvassa 5.6.

Kaikki mittausparit huomioiden suhteellisten erojen mediaani (SEM) on 12,1 %, mikä on selvästi alle 30 % tavoitetason (taulukko 3.2) ja siten hyvä tulos. Se vertautuu hyvin myös S5P MPC (2019) esittämään TROPOMIn ja 19 eri Pandora-aseman väliseen vertailuun, jossa eri asemien mittausparien lukumäärällä painotetuksi suhteellisten erojen keskiarvoksi saatiin -21,2 %. Keskimääräinen absoluuttinen ero on puolestaan $(0,03 \pm 0,18) \times 10^{15}$ molek. cm⁻², eli se voi olla etumerkiltään positiivinen tai negatiivinen epävarmuuden rajoissa.

Positiivinen SEM ei ole tyypillistä suhteellisen suuressa kaupungissa (Helsinki, 650 000 asukasta) tehdylle vertailulle. S5P MPC (2019) kuvassa 22 esitetään vastaavien Pandora-instrumenttien ja TROPOMIn mittausten välisten vertailujen tuloksia eri puolilla maailmaa. Saadut SEMin arvot ovat negatiivisia esimerkiksi selaisissa kohteissa kuin Bayonne, New Jersey (65 000 asukasta), City College, Bronx



Kuva 5.6: Laatikkodiagrammi eri kriteerien mukaan jaettujen TROPOMI-Pandora -mittausparien suhteellisten erojen jakaumasta. Jako on sama kuin taulukossa 5.1. Suhteellisten erojen mediaani (SEM) on merkitty sinisellä viivalla, keskiarvo vihreällä rastilla. Laatikkojen ala- ja ylärajat ovat ensimmäisen ja kolmannen kvartiilin kohdalla, viikset puolestaan ulottuvat 5. ja 95. persenttiin asti. Näiden ulkopuolelle jäävät arvot on merkitty mustilla rasteilla. Diagrammin yläpuolelle on merkitty kuhunkin ryhmään kuuluvien mittausparien lukumäärä.

ja Queens (New York City, 8 000 000 asukasta), Buenos Aires (2 900 000 asukasta), Canberra (420 000 asukasta), ja Sapienza (Rooma, 2 900 000 asukasta). Kuvasta 22 arvioituna Helsingin kanssa samansuuruinen SEM saatiin kohteille Alice Springs (26 500 asukasta), Boulder, Colorado (107 000 asukasta), ja Beltsville, Maryland (17 000 asukasta). Helsingin tulos on siis poikkeuksellinen kaupungin asukasluku huomioon ottaen. Syynä tähän voi olla Helsingin Pandora-aseman sijainti Kumpulassa, joka on suhteellisen harvaan asuttu ja puistovaltainen kaupunginosa. Vertailun vuoksi taulukossa 5.2 on listattu NO_2 :n keskimääräisiä pitoisuuksia tutkimuksen aikana pääkaupunkiseudun eri ilmanlaatuasemilla. Kumpulan aseman pitoisuudet ovat noin Kallion ja Luukin asemien puolivälissä. Nämä asemat edustavat Helsingin keskustan ja koko pääkaupunkiseudun taustapitoisuuksia, joten Kumpula ei ilmeisesti ole edustava sijainti koko Helsingin kaupungin kannalta. Vastaava päätelmä tehtiin jo kvalitatiivisesti kuvan 5.4 perusteella.

TROPOMIn ja Pandoran mittausten keskihajonta (s taulukossa 5.1) on kaikki mittaukset huomioiden noin $2,4 \text{ molek. cm}^{-2}$, eli nelinkertainen tavoitearvoon

Taulukko 5.2: NO₂-mittausten tuntikeskiarvojen keskimääräisiä arvoja pääkaupunkiseudun eri ilmanlaatuasemilla tutkimuksen aikana 19.4.–29.9.2018. Asemista Mannerheimintie edustaa Helsingin keskustan vilkasliikenteisiä katuja, Mäkelänkatu vilkasliikenteisiä katukuiluja, Kallio Helsingin keskustan taustapitoisuuksia, ja Luukki pääkaupunkiseudun taustapitoisuuksia (HSY, 2018).

Mittausasema	Keskim. pit. [μg m ⁻³]
Kumpula	9,0
Mannerheimintie	28,4
Mäkelänkatu	30,8
Kallio	12,8
Luukki	3,4

0,6 molek. cm⁻² verrattuna (taulukko 3.2). Tulos ei kuitenkaan ota huomioon instrumenttien erilaista alueellista kattavuutta tai systemaattisia virhelähteitä kuten vuodenaikaissykliä, joiden huomioiminen voi pienentää erojen keskihajontaa (S5P MPC, 2019). Vastaavat keskihajonnat ovat S5P MPC (2019) vertailujen perusteella lähellä tavoitearvoja sellaisilla tausta-asemilla kuin Alice Springs, Australia (0,6–0,7 molek. cm⁻²), ja selkeästi korkeampia kaupungeissa sijaitsevilla asemilla kuten Bronx, New York (5 molek. cm⁻²) ja Sapienza, Rooma (6 molek. cm⁻²). Kumpulan Pandora-asema vaikuttaa siis asettuvan näiden kahden ääripään väliin, mikä on yhtenevä havainto SEMin perusteella tehtyjen johtopäätösten kanssa.

Kaikille mittauspareille laskettu Pearsonin korrelaatiokerroin on 0,66. Tämä on hyvä tulos verrattuna Ialongo ym. (2016) Helsingissä tekemään vastaavaan vertailuun, jossa Pandoran ja OMI-instrumentin mittausten väliseksi korrelaatioksi saatiin 0,51. Samassa tutkimuksessa SEMin arvoksi saatiin (−32 ± 18) % käytettäessä NASAn *standard product* -tulkinta-algoritmin versiota V3, ja (−5 ± 13) % käytettäessä KNMI:n DOMINO-algoritmin versiota 2.1. OMIin verrattuna positiivisempi SEMin arvo on odotettavaa, sillä OMI:n pikselit ovat kooltaan selvästi TROPOMI:n pikseleitä suurempia (13 × 24 km verrattuna 7 × 3,5 km). Tämän seurauksena OMI:n mittaukset edustavat suuremman alueen pitoisuuksien keskiarvoa, jolloin niiden ja Pandoran hyvin korkeiden mittausten ero on suurempi. Suorasovitusien kulmakertoimet ovat lähellä Ialongo ym. (2016) laskemia kulmakertoimien arvoja (0,39 NASAn, 0,49 KNMI:n algoritmia käytettäessä).

Tutkimuksessa huomioitiin sekä keski- että korkeatasoiset Pandora-mittaukset, kun S5P MPC (2019) käytäntönä on valita vain korkeatasoiset. Taulukon 5.1 tulokset osoittavat, ettei tällä valinnalla ole suurta merkitystä vertailun tulosten

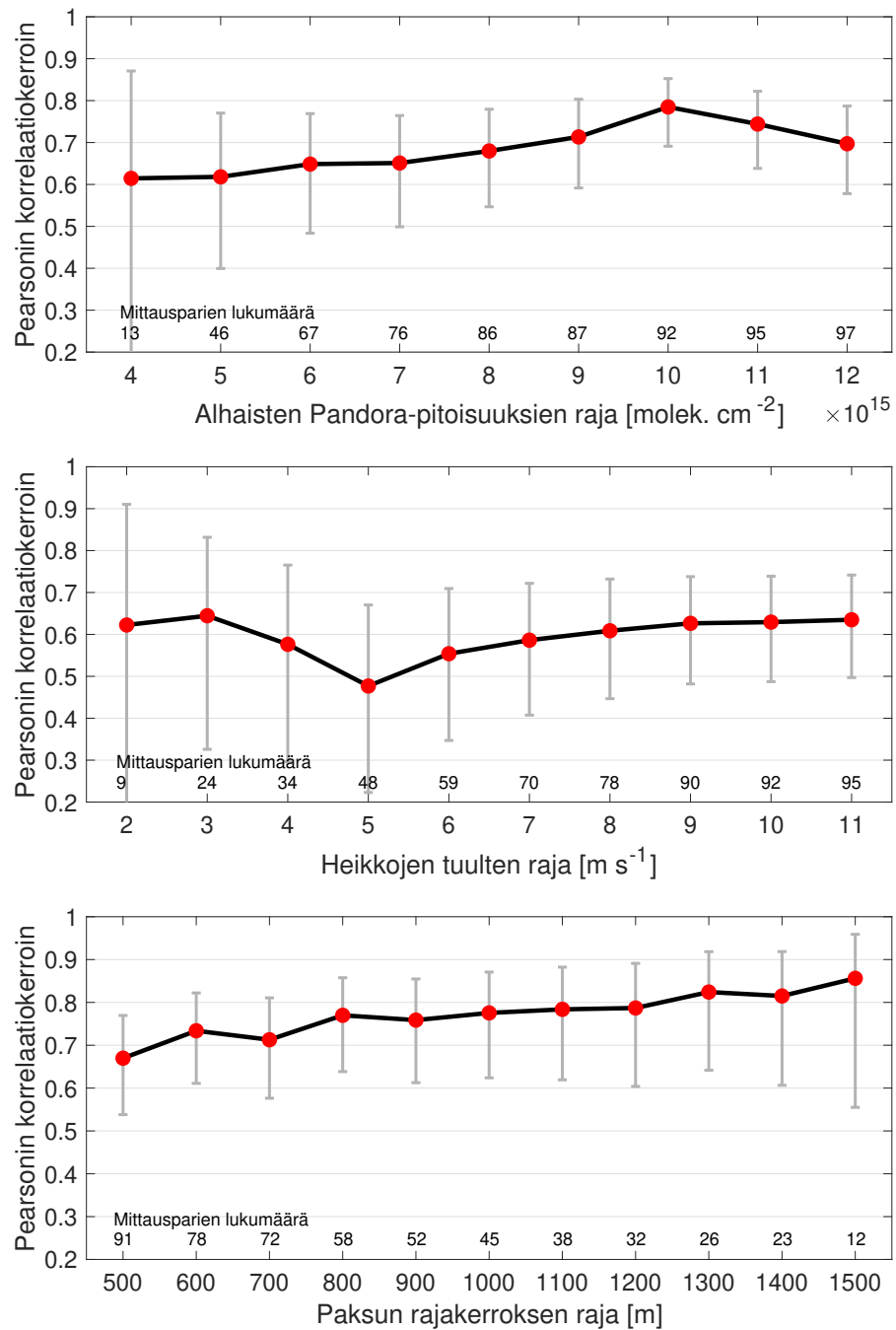
kannalta. Vain korkeatasoisia Pandora-mittauksia käyttämällä SEM laskee hieman 11,4 %:iin, mutta muut lasketut tunnusluvut pysyvät käytännössä samoina. Keski- ja korkeatasoisten Pandora-mittausten välillä ei siis vaikuta olevan merkittävää laatueroa. Keskitasoiset mittaukset huomioon ottamalla saavutetaan kuitenkin noin 40 % suurempi otoskoko, mikä on tärkeää tilastollisen arvioinnin kannalta.

Arkipäivien ja viikonloppujen mittaukset erottuvat selvästi toisistaan, kuten jo kuvien 5.3 ja 5.10 yhteydessä todettiin. Viikonloppujen AEK ja SEM ovat arkipäiviä positiivisempia, sillä korkeita Pandora-mittauksia ($>10 \times 10^{15}$ molek. cm^{-2}) on suhteellisesti vähemmän (viikonloppuina 7 %, arkipäivinä 16 %). Tämä johtuu todennäköisesti suuremmasta työmatkaliikenteen ja teollisuusprosessien määrästä.

Korkeiden Pandora-pitoisuuksien ($>10 \times 10^{15}$ molek. cm^{-2}) ryhmän AEK ja SEM ovat alhaisten pitoisuuksien ryhmää selvästi negatiivisempia, minkä lisäksi niiden korrelaatio on selvästi huonompi ja keskihajonta suurempi. Vastaava ero näiden kahden ryhmän välillä nähdään kvalitatiivisesti myös kuvasta 5.6. Havaitut erot johtuvat todennäköisesti jo aiemmin mainitusta instrumenttien mittausten erilaisesta alueellisesta kattavuudesta (kappale 3.2.3), minkä seurauksena TROPOMIn huonompi herkkyys paikallisille NO_2 -pitoisuuksille korostuu sitä mukaa, mitä korkeampia paikallisia pitoisuuksia Pandora on mitannut. Väistämättä tuloksiin vaikuttavat kuitenkin myös vertailtujen ryhmien hyvin erilaiset otoskoot.

Heikkojen tuulten ($<3 \text{ m s}^{-1}$) ryhmän AEK ja SEM ovat negatiivisempia ja keskihajonta suurempi kuin voimakkaiden tuulten. Tämä selittyy todennäköisesti jo kuvan 5.5 yhteydessä todetulla tuulen advektiolla: voimakkaat tuulet levittävät päästöjä laajemmalle alueelle, jolloin Pandoran mittaamat paikalliset pitoisuudet ovat lähempänä TROPOMIn mittaamia alueellisia pitoisuuksia. Voimakkaiden tuulten ryhmän korrelaatio on kuitenkin huonompi kuin heikkojen tuulten, ja kulmakertoimien osalta tulos on epäselvä. Tähän voi vaikuttaa heikkojen tuulten ryhmän pieni otoskoko.

Taulukossa 5.1 viimeisenä olevan paksun rajakerroksen ($>1 \text{ km}$) ryhmän AEK ja SEM ovat positiivisempia kuin ohuen rajakerroksen ryhmällä, eli TROPOMIn mittaukset kasvavat suhteessa Pandoran mittauksiin rajakerroksen paksuuden kasvaessa. Paksun rajakerroksen ryhmän korrelaatio ja molemmat kulmakertoimet edustavat kaikkien vertailtujen ryhmien parasta tulosta, minkä lisäksi sen keskihajonta on ryhmistä pienin (ks. myös kuva 5.6). Syynä erojen positiivisuuden ja rajakerroksen paksuuden väliseen yhteyteen voi olla jo kuvan 5.5 yhteydessä mainittu TM5-MP -malliin liittyvä alailmakehän NO_2 -pitoisuuksien aliarviointi ja siitä aiheutuva liian pieni TROPOMIn pystypylväspitoisuus NO_2 -päästöjen ollessa lähellä maanpin-



Kuva 5.7: TROPOMIn ja Pandoran mittausten välinen Pearsonin korrelaatiokerroin eri mittausparien valintakriteerien funktiona. Ylimmässä paneelissa valintakriteerinä on tarpeeksi alhainen Pandora-mittaus, keskimmaisessä tarpeeksi heikko tuulen nopeus, ja alimmassa tarpeeksi suuri rajakerroksen paksuus. Harmaat pystyviivat edustavat korrelaation 95 % luottamusväliä. Jokaisen paneelin alalaidassa on kutakin valintakriteeriä vastaavien mittausparien lukumäärä.

taa. Paksu rajakerros on toisaalta yhteydessä ohutta rajakerrosta voimakkaampaan pystysuuntaiseen sekoittumiseen (Stull, 1988), minkä ansiosta NO₂-pitoisuudet ovat

paksussa rajakerroksessa jakautuneet tasaisemmin. Tämä mekanismi voi oletettavasti pienentää Pandoran mittaamia pitoisuuksia suhteessa TROPOMiin.

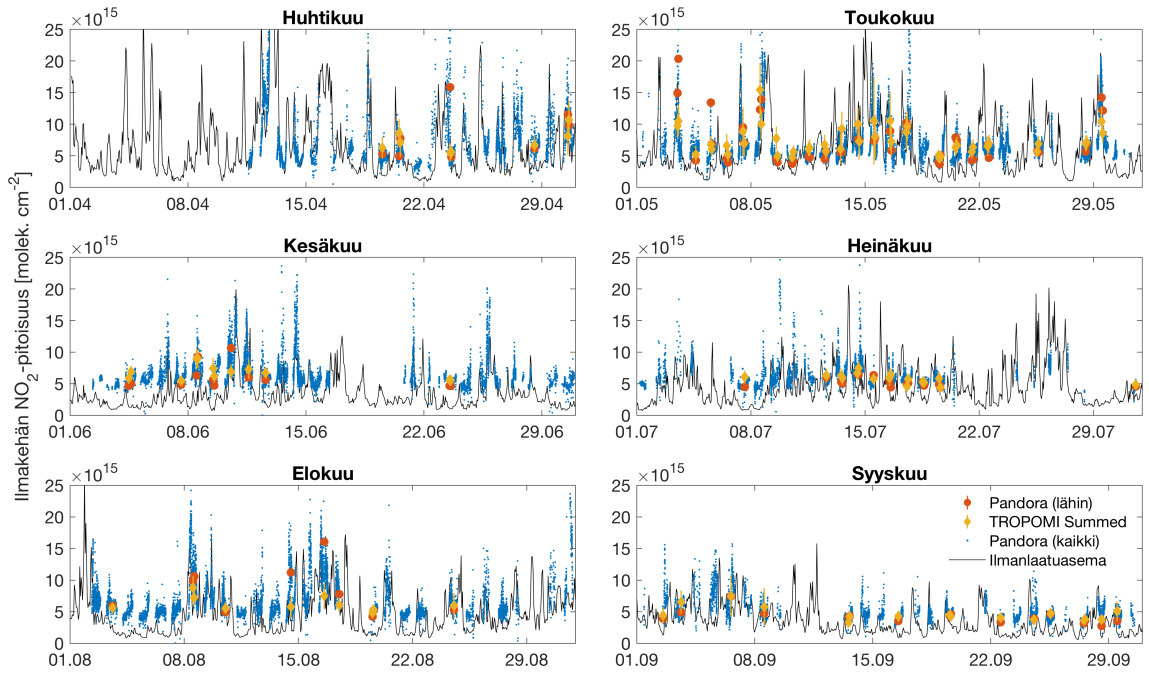
Lopuksi kuvassa 5.7 on esitetty Pandoran ja TROPOMin mittausten välinen korrelaatio sekä sen 95 %:n luottamusväli kolmen eri raja-arvon funktiona, jotka vastaavat taulukossa 5.1 tehtyä jakoa Pandoran mittaamien pitoisuuksien, tuulen nopeuden, ja rajakerroksen paksuuden mukaan. Korrelaatio ei minkään raja-arvon tapauksessa yksikäsitteisesti parane tai huonone raja-arvon kasvaessa, mutta rajakerroksen paksuuden tapauksessa (alin paneeli) sen ja korrelaation välinen yhteys vaikuttaa kuitenkin olevan selkein: yksittäisiä poikkeuksia lukuun ottamatta korrelaatio kasvaa rajakerroksen paksuuden kasvaessa. Tämä on yhtenevä havainto taulukon 5.1 kanssa, jossa tutkituista ryhmistä paras korrelaatio saavutetaan paksun rajakerroksen tapauksessa. Mahdollisiksi selittäviksi tekijöiksi tehtyihin havaintoihin voidaan antaa jo aiemmin mainitut TM5-MP -mallin tekemä alailmakehän pitoisuuksien aliarviointi ja paksuun rajakerrokseen liittyvä voimakkaampi pystysuuntainen sekoittuminen.

5.3 Aikasarjat

Kuten kappaleessa 3.2.3 kerrottiin, Fehr (2016) määrittelee erilaisten tavoitearvojen lisäksi myös joitakin validoinnissa erityisesti huomioitavia tutkimuskohteita. Näihin kuuluu myös päivänsisäisen NO₂-syklin validointi, jota tarkastellaan tämän kappaleen lopuksi. Ensin tarkastellaan kuitenkin eri instrumenttien mittausten vastaavuutta päivää pitemmillä ajanjaksoilla.

Kuvassa 5.8 on esitetty kaikkien tutkimuksessa käytettyjen mittausten aikasarja. Kumpulan ilmanlaatuaseman mittaukset esitetään kuvassa pystypylväspitoisuuksiksi muutettuna käyttäen yksinkertaista kahden pisteen lineaarista sovitusta. Ne ovat siis kuvassa pelkästään indikoimassa typpidioksidin pitoisuuksien vaihtelun suuruusluokkaa maanpinnan tasolla.

Instrumenttien mittausten ero on suurimmillaan tilanteissa, jolloin Pandora on mitannut suhteellisen korkeita pitoisuuksia (yleensä $>15 \times 10^{15}$ molek. cm⁻²). Tällöin TROPOMin mittaukset ovat Pandoraa alhaisempia, eli se aliarvioi pitoisuuksia Pandoraan verrattuna. Todennäköinen syy tähän on jo useasti aiemmin mainittu instrumenttien mittausten erilainen alueellinen kattavuus. Pinnanläheiset pitoisuudet (musta viiva) ovat myös yleensä koholla samaan aikaan, vaikkakin lähellä maanpintaa olevat korkeat pitoisuudet eivät aina korreloi hyvin negatiivisten erojen kanssa. Kuten kuvan 5.5 yhteydessä todettiin negatiiviset erot aiheutuvat sen sijaan mah-



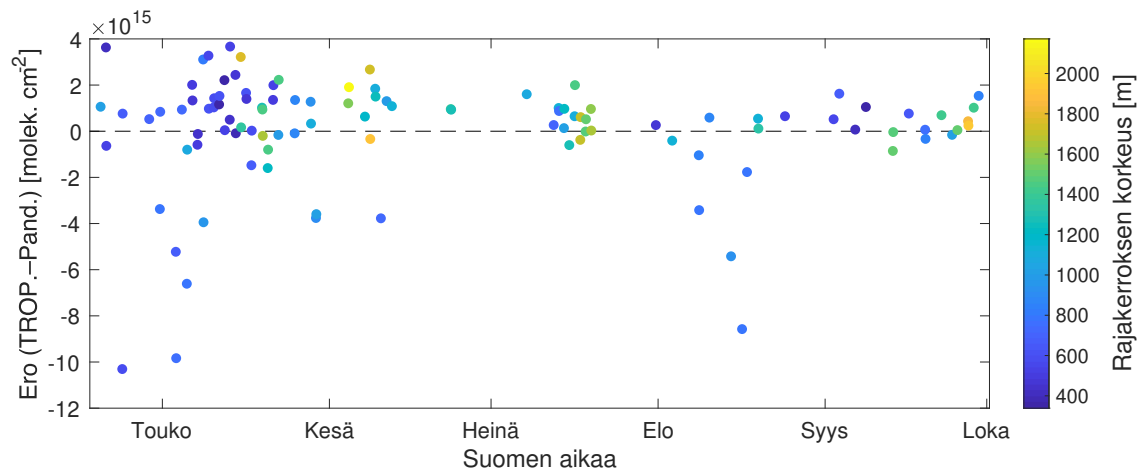
Kuva 5.8: Aikasarja eri instrumenttien mittauksista tutkimusajana 19.4.–29.9.2018. Kuvan 5.4 vertailussa käytetyt Pandoran ja TROPOMIn mittaukset ja niiden virhearviot on merkitty punaisilla ja keltaisilla merkeillä, kaikki tutkimusajan Pandora-mittaukset sinisillä pisteillä, ja Kummulan ilmanlaatuaseman mittaukset mustalla viivalla. Ilmanlaatuaseman mittaukset on muutettu samoihin yksiköihin muiden mittausten kanssa käyttäen kahden pisteen lineaarista sovitusta: $0 \mu\text{g m}^{-3} = 0 \text{ molek. cm}^{-2}$ ja $50 \mu\text{g m}^{-3} = 25 \times 10^{15} \text{ molek. cm}^{-2}$. Kuvaajassa olevat ilmanlaatuaseman mittaukset on siten tarkoitettu pelkästään pinnan läheisten pitoisuusvaihteluiden kvalitatiiviseen arviointiin.

dollisesti sopivasta tuulen suunnasta ja nopeudesta.

Koko saatavilla oleva vuoden 2018 Pandora-aineisto (siniset pisteet kuvassa 5.8) ei korreloi erityisen hyvin ilmanlaatuaseman mittausten kanssa (musta viiva; korrelaatiokerroin 0,56 tuntikeskiarvoja vertailtaessa). Korrelaatio on kuitenkin huomattavasti parempi, jos tarkastelu rajataan TROPOMIn kanssa vertailuun valittuihin Pandora-mittauksiin (punaiset ympyrät; korrelaatiokerroin 0,73, jos ilmanlaatuaseman mittaukset interpoloidaan Pandoran mittausaikoihin). Voidaan siis sanoa, että Pandora-instrumentti oli vertailuun valitun otoksen edustamana aikana herkkä lähellä maanpintaa tapahtuneille pitoisuusvaihteluille. Pandoran ja TROPOMIn mittausten välinen korrelaatio indikoi täten myös Pandoran ja ilmanlaatuaseman mittausten välistä korrelaatiota.

Kuvassa 5.9 on esitetty TROPOMIn ja Pandoran mittausten ero ajan funktiona, minkä lisäksi pisteiden värillä on merkitty rajakerroksen paksuus mittaushetkellä. Hyvin negatiiviset erot ($< -2 \times 10^{15} \text{ molek. cm}^{-2}$) ovat kuvan perusteella

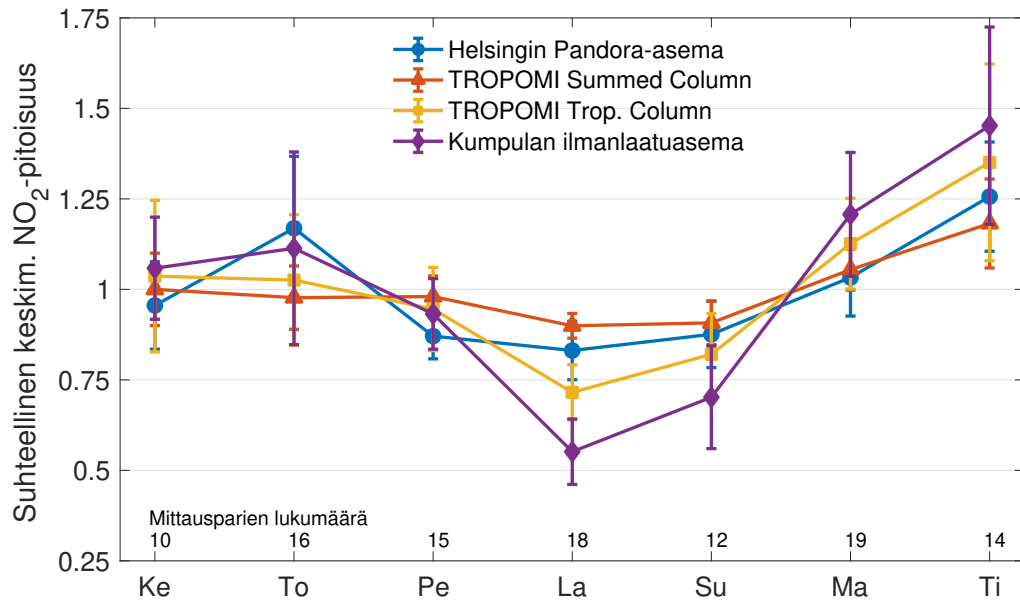
yhteydessä suhteellisen ohueen rajakerrokseen, mikä on yhtenevä havainto kuvan 5.5 kanssa. Kuvassa näkyy myös melko hyvin rajakerroksen paksuuden riippuvuus vuodenaikasta: se on paksuimmillaan kesällä auringon lämmityksen vuoksi, ja ohuimmillaan keväällä ja syksyllä (talvi ei kuulu tutkimusjaksoon). ERA5-aineistoon sisältyvä arvio rajakerroksen paksuudesta vaikuttaa siis tämän perusteella olevan fysikaalisesti uskottava, mitä tukee myös aiemmin todettu rajakerroksen paksuuden riippuvuus tuulen suunnasta (etelä/pohjoinen kuvassa 5.5).



Kuva 5.9: Aikasarja TROPOMIn ja Pandoran mittausten välisistä eroista tutkimusaikana 19.4.–29.9.2018. Rajakerroksen keskimääräinen paksuus TROPOMIn pikselin alueella on merkitty pisteiden värillä (värikartta oikealla).

Kuvassa 5.3 tarkasteltiin TROPOMIn havaitsemaa troposfääristen NO_2 -pitoisuuksien eroa arkipäivien ja viikonloppujen välillä. Samaa tarkastelua voidaan jatkaa ulottamalla se koskemaan kaikkia viikonpäiviä ja käytössä olleita instrumentteja. Kuvassa 5.10 on esitetty eri instrumenttien havaitsema typpidioksidin pitoisuuksien keskimääräinen viikonaikainen vaihtelu suhteessa kunkin instrumentin koko viikon keskiarvoon. Kaikkien instrumenttien mittaukset seuraavat pitkälti samaa sykliä: korkeimmat pitoisuudet ajoittuvat tiistaille, alimmat lauantaille. Havaittu viikonaikainen vaihtelu selittyy tyypillisellä länsimaisella työviikolla: viikonloppuina on vähemmän työmatkaliikennettä, minkä vuoksi NO_2 :n päästöt ovat vähäisempiä. Tulos on siis yhtenevä kuvan 5.3 kanssa.

Viikonaikaisten pitoisuusvaihteluiden amplitudi kasvaa sitä mukaa, mitä herkempiä tarkasteltavat mittaukset ovat lähellä maanpintaa tapahtuville vaihteluille. Kaikkein herkin on odotetusti Kumpulan ilmanlaatuasema, toiseksi herkin puolestaan TROPOMIn *Tropospheric Column* -tuote. Pandoran TROPOMIa parempi herkkyys lähellä maanpintaa tapahtuville pitoisuusvaihteluille näkyy kuvassa 5.10

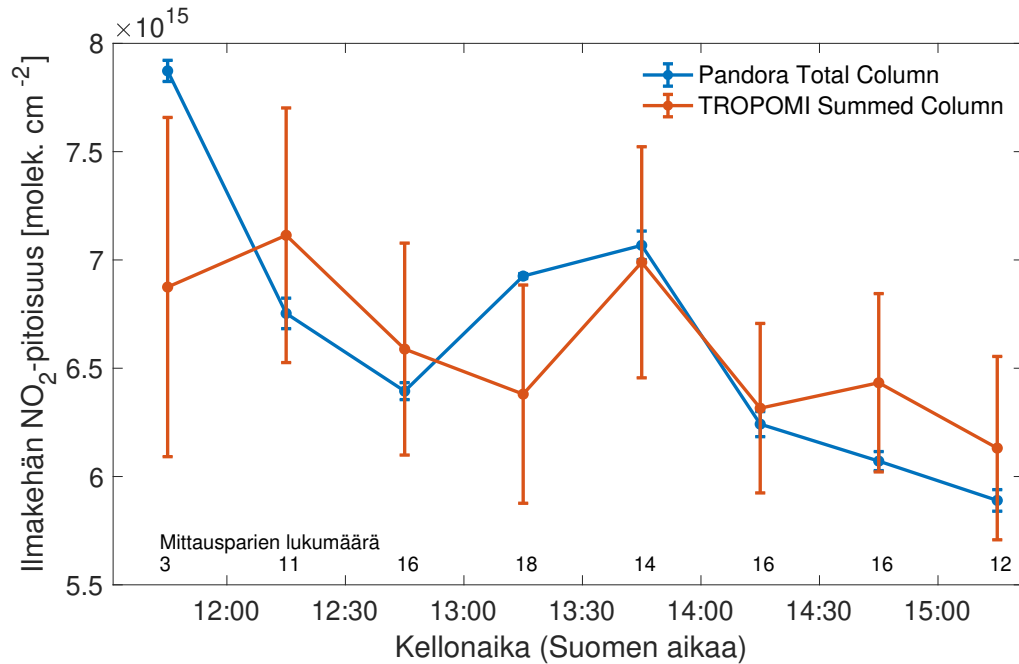


Kuva 5.10: Eri instrumenttien havaitsema typpidioksidin pitoisuuksien suhteellinen keskimääräinen pitoisuus eri viikonpäivinä. Pitoisuudet ovat suhteessa kunkin instrumentin koko tutkimusajan (19.4.–29.9.2018) keskiarvoon. x -akselin yläpuolelle on merkitty kunkin päivän mittausparien lukumäärä. Kuvaan merkityt virherajat edustavat kunkin päivän suhteellisen keskiarvon keskivirhettä (yhtälö (4.8)), sillä ilmanlaatuaseman mittauksille ei ollut käytettävissä luotettavaa virhearviota.

suurempana viikonaikaisena vaihteluna TROPOMIn *Summed Total Column* -tuotteeseen verrattuna. Koko ilmakehän pylvästä edustavien mittausten (Pandora *Total Column* ja TROPOMI *Summed Total Column*) heikompi vaihtelu TROPOMIn troposfääriseen tuotteeseen verrattuna selittyy sillä, että niiden sisältämä stratosfäärinen pylväspitoisuus ei juurikaan vaihtelee viikon aikana (Ialongo ym., 2016). Tulokset ovat yhteneviä Ialongo ym. (2016) kuvan 6 kanssa, jossa vertailu tehtiin OMI-instrumenttia käyttäen.

Kuten kuvan 5.2 avulla nähtiin, Sentinel-5P ylittää Helsingin päivittäin noin klo. 12.00 ja 15.30 välisenä aikana (Suomen kesäaikaa). Ylilennot jakaantuivat tutkimusaikana suhteellisen tasaisesti tälle välille, minkä vuoksi niiden avulla on mahdollista tutkia aikavälillä tapahtuneita muutoksia keskimääräisessä päivän aikaisessa NO₂-pitoisuudessa. Kuvassa 5.11 on esitetty TROPOMIn ja Pandoran mittaama päivän aikainen NO₂-sykli keskiarvoistamalla kaikki mittausparit kellonajan mukaan 30 minuutin pituisiin aikaväleihin. Instrumenttien mittaukset korreloivat keskenään suhteellisen hyvin (korrelaatiokerroin 0,67) ottaen huomioon, että pitoisuusvaihtelut tällä aikavälillä ovat suhteellisen vähäisiä (kuva 5.2). Havaitut erot ovat lisäksi pääosin virherajojen sisällä. Päivän aikainen sykli näyttää pitkälti seuraavassa 5.2 näkyvää keskimääräistä NO₂:n pintapitoisuuksien vaihtelua S5P:n ylilentojen

edustamalla aikavälillä: pitoisuudet ovat aluksi koholla aamun työmatkaliikenteestä johtuvan pitoisuuspiikin jälkeen, mutta laskevat hitaasti aikavälin kuluessa. TROPOMI vaikuttaa siis olevan herkkä myös päivänsisäisille pitoisuusvaihteluille jo noin puolen vuoden pituista aikaväliä (19.4.–29.9.2018) tarkasteltaessa.



Kuva 5.11: Typpidioksidin pitoisuuksien keskimääräinen päivänajainen vaihtelu Pandoran ja TROPOMI:n mittausten perusteella (koko ilmakehän pystypylväspitoisuus). Instrumenttien mittaukset on keskiarvoistettu 30 minuutin pituisiin aikaväleihin. Kuhunkin aikaväliin kuuluvien mittausparien lukumäärä on merkitty x -akselin yläpuolelle. Virherajat on laskettu keskivirheen kaautumislaila (yhtälö (4.5)).

6. Johtopäätökset

Tässä työssä tutkittiin tällä hetkellä uusimman tyypidioksidia havainnoivan satelliitti-instrumentin, TROPOMIn, NO_2 -mittausten oikeellisuutta vertaamalla niitä referenssi-instrumenttina käytetyn Helsingin Pandora-aseman vastaaviin mittauksiin. Lisäksi TROPOMIn herkkyyttä lähellä maanpintaa tapahtuville NO_2 :n pitoisuusvaihteluille tutkittiin vertaamalla sen mittauksia Kumpulassa sijaitsevan ilmanlaatuaseman mittauksiin. Tuulen ja rajakerroksen paksuuden vaikutusta mittauksiin ja niiden väliseen vastaavuuteen tutkittiin laskemalla näille suureille keskimääräiset arvot mittausten aikana. Tutkimus ajoittui 19.4.–29.9.2018 väliselle ajanjaksolle instrumenttien mittausten saatavuudesta johtuen.

TROPOMIn ja Pandoran mittausten välinen korrelaatio on 0,66 ja niiden välisten suorasovitusten (pienin neliösumma ja York) kulmakerroin noin 0,4. Tätä voidaan pitää hyvänä vastaavuutena verrattuna muualla maailmassa tehtyihin TROPOMIn validointitutkimuksiin ja vanhempien instrumenttien vertailuissa saatuihin arvoihin. SEM eli mittausten suhteellisten erojen mediaani (TROPOMI – Pandora) on 12,1 %, mikä on selvästi alle S5P MPC (2019) asettaman 30 % tavoitteen ja siten hyvä tulos. Positiivinen SEM ei kuitenkaan ole tyypillistä kaupungissa tehdylle vertailulle, sillä se on yleensä negatiivinen kaupunkiasemilla ja positiivinen tausta-asemilla. On siis mahdollista, että Kumpulan asema Helsingissä edustaa pitoisuuksiltaan enemmän tausta-aluetta kuin tyypillistä kaupunkiympäristöä.

Instrumenttien mittausten välisen korrelaation havaittiin riippuvan selkeimmin rajakerroksen paksuudesta, jonka tapauksessa paras korrelaatio saavutetaan rajakerroksen ollessa paksu. Tämä yhteys saattaa johtua TROPOMIn käyttämästä NO_2 :n pystyjakaumasta, joka saadaan TM5-MP -mallista. Mallin on todettu aliarvioivan alailmakehän NO_2 -pitoisuuksia, josta aiheutuva virhe korostuu tyypidioksidin ollessa lähellä maanpintaa (ohut rajakerros). Toisaalta paksuun rajakerrokseen liittyvä voimakkaampi pystysuuntainen sekoittuminen voi vähentää instrumenttien mittausten välisiä eroja ja siten parantaa korrelaatiota.

TROPOMIn havaittiin olevan herkkä viikonaikaiselle NO_2 -pitoisuuksien vaih-

telulle. Sen mittaamat pitoisuudet ovat alhaisimpia viikonloppuisin työmatkaliikenteen ollessa vähäisempää, mikä näkyy vastaavalla tavalla myös Pandora-instrumentin ja Kumpulan ilmanlaatuaseman mittauksissa. TROPOMIn troposfäärisen NO_2 -pitoisuustuotteen viikonaikaisten mittausten amplitudi oli toiseksi suurin Kumpulan ilmanlaatuaseman jälkeen, mikä on merkki sen suhteellisen hyvästä herkkyydestä lähellä maanpintaa tapahtuville vaihteluille. Tämän lisäksi TROPOMI vaikuttaa olevan herkkä myös päivänsisäiselle NO_2 -pitoisuuksien vaihtelulle, mikä on lupaava tulos ottaen huomioon pitoisuuksien heikon keskimääräisen vaihtelun TROPOMIn ylilentojen päivittäisellä aikavälillä.

TROPOMI on parantuneen vaakaresoluutionsa ja signaali-kohinasuhteensa perusteella selvästi edeltäjäänsä OMI-instrumenttia kyvykkäämpi mittauslaite, minkä vuoksi siltä odotetaan paljon niin tieteellisessä kuin yhteiskunnallisessa mielessä. Tässä työssä tehtyjen tutkimusten mukaan TROPOMI täyttää pääosin sille asetetut tavoitteet, mikä on yhtenevä tulos muualla maailmassa tehtyjen vertailujen kanssa. Parantuneen resoluution vaikutus on nähtävissä edeltäviin instrumentteihin verrattuna positiivisempana suhteellisten erojen mediaanina, sekä herkkyytenä päivänsisäisille pitoisuusvaihteluille. TROPOMI vaikuttaa siis toimivan odotetusti, ja tulosten perusteella sen mittauksilla voidaan odottaa olevan tulevaisuudessa käyttöä esimerkiksi perinteisten *in situ* -ilmanlaatuasemien mittausten tukena.

Korrelaation ja rajakerroksen paksuuden välisen riippuvuuden arveltiin voivan johtua TROPOMIn tulkinta-algoritmin käyttämästä TM5-MP -mallista. Tätä oletusta on syytä tutkia tulevaisuudessa lisää esimerkiksi korvaamalla TM5-MP alailmakehässä paremmin toimivalla mallilla, tai korvaamalla TROPOMIn käyttämä pystyprofiili NO_2 :n pystyjakauman *in situ* -mittauksilla. Vastaavasti olisi hyödyllistä selvittää myös muiden algoritmin tarvitsemien syötetietojen vaikutus instrumenttien väliseen vastaavuuteen. Esimerkiksi tulevaisuudessa TROPOMIn käyttämä pinnan albedon tietokanta on tarkoitus vaihtaa valon tulokulman huomioivaksi BRDF-tietokannaksi (*bidirectional reflectance distribution function*). Myöhemmin tehtäviin TROPOMIn validointeihin voisi lisäksi sisällyttää samanaikaisen OMI-instrumentin validoinnin samoja vertailuaineistoja käyttäen, jotta TROPOMIn kehittyneempien teknisten ominaisuuksien vaikutus voitaisiin kvantifioida paremmin.

Kirjallisuusluettelo

- Beirle, S., Boersma, K. F., Platt, U., Lawrence, M. G. ja Wagner, T., 2011: Megacity Emissions and Lifetimes of Nitrogen Oxides Probed from Space. *Science*, **333**, 1737–1739. doi:10.1126/science.1207824.
- Boersma, K. F., Eskes, H. J. ja Brinksma, E. J., 2004: Error analysis for tropospheric NO₂ retrieval from space. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **109**, D04311. doi:10.1029/2003JD003962.
- Castellanos, P. ja Boersma, K. F., 2012: Reductions in nitrogen oxides over Europe driven by environmental policy and economic recession. *Scientific Reports*, **2**, 265. doi:10.1038/srep00265.
- Cede, A., 2019: *Manual for Blick Software Suite 1.7*. LuftBlick OG, Mitters, Itävalta. https://www.pandonia-global-network.org/wp-content/uploads/2019/11/BlickSoftwareSuite_Manual_v1-7.pdf. Viimeksi tarkistettu 11. maaliskuuta 2020.
- Chance, K., 2006: Spectroscopic measurements of tropospheric composition from satellite measurements in the ultraviolet and visible: Steps toward continuous pollution monitoring from space. Teoksessa: Perrin, A., Sari-Zizi, N. B. ja Demaison, J. (toim.): *Remote Sensing of the Atmosphere for Environmental Security*, NATO Security through Science Series - C: Environmental Security. Springer, Dordrecht, Alankomaat, s. 1–25. doi:10.1007/978-1-4020-5090-9_1.
- Clean Air Act, 2018: Congressional findings and declaration of purpose, 42 U.S.C. 7401, United States Code. <https://www.govinfo.gov/app/details/USCODE-2017-title42/USCODE-2017-title42-chap85-subchapI-partA-sec7401>.
- Clough, P. N. ja Thrush, B. A., 1967: Mechanism of Chemiluminescent Reaction

- Between Nitric Oxide and Ozone. *Transactions of the Faraday Society*, **63**, 915–925. doi:10.1039/tf9676300915.
- Copernicus Climate Change Service (C3S), 2017: ERA5: Fifth generation of ECMWF atmospheric reanalyses of the global climate. <https://cds.climate.copernicus.eu/cdsapp#!/home>. Viimeksi tarkistettu 7. syyskuuta 2019.
- de Foy, B., Krotkov, N. A., Bei, N., Herndon, S. C., Huey, L. G., Martínez, A.-P., Ruiz-Suárez, L. G., Wood, E. C., Zavala, M. ja Molina, L. T., 2009: Hit from both sides: tracking industrial and volcanic plumes in Mexico City with surface measurements and OMI SO₂ retrievals during the MILAGRO field campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**, 9599–9617. doi:10.5194/acp-9-9599-2009.
- Dentener, F., Derwent, R., Dlugokencky, E., Holland, E., Isaksen, I., Katima, J., Kirchhoff, V., Matson, P., Midgley, P. ja Wang, M., 2001: Atmospheric chemistry and greenhouse gases. Teoksessa: Houghton, J. T., Ding, Y., Griggs, D. J., Noguer, M., van der Linden, P. J., Dai, X., Maskell, K. ja Johnson, C. A. (toim.): *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, Yhdistynyt kuningaskunta, s. 239–288.
- Dieudonné, E., Ravetta, F., Pelon, J., Goutail, F. ja Pommereau, J.-P., 2013: Linking NO₂ surface concentration and integrated content in the urban developed atmospheric boundary layer. *Geophysical Research Letters*, **40**, 1247–1251. doi:10.1002/grl.50242.
- Duncan, B. N., Lamsal, L. N., Thompson, A. M., Yoshida, Y., Lu, Z., Streets, D. G., Hurwitz, M. M. ja Pickering, K. E., 2016: A space-based, high-resolution view of notable changes in urban NO_x pollution around the world (2005–2014). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **121**, 976–996. doi:10.1002/2015JD024121.
- e-Oppi Oy, 2019: Ilmakehän rakenne ja merkitys. <https://peda.net/id/8a06641a3ee>. Viimeksi tarkistettu 25. huhtikuuta 2020.
- ECMWF, 2017: Climate Data Store. <https://cds.climate.copernicus.eu>. Viimeksi tarkistettu 11. huhtikuuta 2020.
- ECMWF, 2019a: ERA5: surface elevation and orography. <https://confluence.ecmwf.int/display/CKB/ERA5%3A+surface+elevation+and+orography>. Viimeksi tarkistettu 3. helmikuuta 2020.

- ECMWF, 2019b: Part IV: Physical Processes. Teoksessa: *IFS Documentation CY46R1*, IFS Documentation. European Centre for Medium-Range Weather Forecasts, Shinfield Park, Reading, Englanti, s. 1–223. <https://www.ecmwf.int/node/19308>. Viimeksi tarkistettu 25. huhtikuuta 2020.
- ESA, 2014: Copernicus Open Access Hub. <https://scihub.copernicus.eu>. Viimeksi tarkistettu 11. huhtikuuta 2020.
- Fehr, T., 2016: *Sentinel-5 Precursor Scientific Validation Implementation Plan*. European Space Agency. doi:10.5281/zenodo.165739.
- Fehsenfeld, F. C., Dickerson, R. R., Hübler, G., Luke, W. T., Nunnermacker, L. J., Williams, E. J., Roberts, J. M., Calvert, J. G., Curran, C. M., Delany, A. C., Eubank, C. S., Fahey, D. W., Fried, A., Gandrud, B. W., Langford, A. O., Murphy, P. C., Norton, R. B., Pickering, K. E. ja Ridley, B. A., 1987: A Ground-Based Intercomparison of NO, NO_x, and NO_y Measurement Techniques. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **92**, 14710–14722. doi:10.1029/JD092iD12p14710.
- Fishman, J., Silverman, M. L., Crawford, J. H. ja Creilson, J. K., 2011: A study of regional-scale variability of in situ and model-generated tropospheric trace gases: Insights into observational requirements for a satellite in geostationary orbit. *Atmospheric Environment*, **45**, 4682–4694. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.05.008.
- Fontijn, A., Sabadell, A. J. ja Ronco, R. J., 1970: Homogeneous Chemiluminescent Measurement of Nitric Oxide with Ozone - Implications for Continuous Selective Monitoring of Gaseous Air Pollutants. *Analytical Chemistry*, **42**, 575–579. doi:10.1021/ac60288a034.
- GEOS-Chem, 2020: GEOS-Chem. <http://www.geos-chem.org>. Viimeksi tarkistettu 17.3.2020.
- Hains, J. C., Boersma, K. F., Kroon, M., Dirksen, R. J., Cohen, R. C., Perring, A. E., Bucsela, E., Volten, H., Swart, D. P. J., Richter, A., Wittrock, F., Schoenhardt, A., Wagner, T., Ibrahim, O. W., van Roozendaal, M., Pinardi, G., Gleason, J. F., Veefkind, J. P. ja Levelt, P., 2010: Testing and improving OMI DOMINO tropospheric NO₂ using observations from the DANDELIONS and INTEx-B validation campaigns. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **115**, D05301. doi:10.1029/2009JD012399.

- Herman, J., Cede, A., Spinei, E., Mount, G., Tzortziou, M. ja Abuhassan, N., 2009: NO₂ column amounts from ground-based Pandora and MFDOAS spectrometers using the direct-sun DOAS technique: Intercomparisons and application to OMI validation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **114**, D13307. doi:10.1029/2009JD011848.
- Holloway, A. M. ja Wayne, R. P., 2010: *Atmospheric Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Yhdistynyt kuningaskunta, 271 s.
- HSY, 2018: Pysyvien mittausasemien kuvaukset. <https://www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/ilmansuojelu/mittausasematpks/Documents/Pysyvien%20mittausasemien%20kuvaukset.pdf>. Viimeksi tarkistettu 8. maaliskuuta 2020.
- Huijnen, V., Williams, J., van Weele, M., van Noije, T., Krol, M., Dentener, F., Segers, A., Houweling, S., Peters, W., de Laat, J., Boersma, F., Bergamaschi, P., van Velthoven, P., Le Sager, P., Eskes, H., Alkemade, F., Scheele, R., Nédélec, P. ja Pätz, H.-W., 2010: The global chemistry transport model TM5: description and evaluation of the tropospheric chemistry version 3.0. *Geoscientific Model Development*, **3**, 445–473. doi:10.5194/gmd-3-445-2010.
- Ialongo, I., Hakkarainen, J., Hyttinen, N., Jalkanen, J.-P., Johansson, L., Boersma, K. F., Krotkov, N. ja Tamminen, J., 2014: Characterization of OMI tropospheric NO₂ over the Baltic Sea region. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **14**, 7795–7805. doi:10.5194/acp-14-7795-2014.
- Ialongo, I., Herman, J., Krotkov, N., Lamsal, L., Boersma, K. F., Hovila, J. ja Tamminen, J., 2016: Comparison of OMI NO₂ observations and their seasonal and weekly cycles with ground-based measurements in Helsinki. *Atmospheric Measurement Techniques*, **9**, 5203–5212. doi:10.5194/amt-9-5203-2016.
- Ialongo, I., Virta, H., Eskes, H., Hovila, J. ja Douros, J., 2020: Comparison of TROPOMI/Sentinel-5 Precursor NO₂ observations with ground-based measurements in Helsinki. *Atmospheric Measurement Techniques*, **13**, 205–218. doi:10.5194/amt-13-205-2020.
- Ilmanlaatudirektiivi, 2008: Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2008/50/EY ilmanlaadusta ja sen parantamisesta. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/ALL/?uri=CELEX%3A32008L0050>.

- Jacob, D. J., 1999: *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press, Princeton, New Jersey, Yhdysvallat, 266 s.
- Järvi, L., Hannuniemi, H., Hussein, T., Junninen, H., Aalto, P. P., Hillamo, R., Mäkelä, T., Keronen, P., Siivola, E., Vesala, T. ja Kulmala, M., 2009: The urban measurement station SMEAR III: Continuous monitoring of air pollution and surface-atmosphere interactions in Helsinki, Finland. *Boreal Environment Research*, **14**, 86–109. <http://www.borenv.net/BER/pdfs/ber14/ber14A-086.pdf>. Viimeksi tarkistettu 25. huhtikuuta 2020.
- Kato, J. ja Yoneda, A., 1997: *Air Pollution Monitoring Systems, AP-360 Series*. HORIBA, Inc., Kioto, Japani. <https://www.horiba.com/uploads/media/RE01-06-029.pdf>. Viimeksi tarkistettu 8. helmikuuta 2020.
- Kattawar, G. W., Young, A. T. ja Humphreys, T. J., 1981: Inelastic Scattering in Planetary Atmospheres. I. The Ring Effect, Without Aerosols. *Astrophysical Journal*, **243**, 1049–1057. doi:10.1086/158669.
- Keronen, P., 2016: *Epäorgaanisten kaasujen mittauslaitteisto Urban-SMEAR asemalla Kumpulassa*. Ilmakehätieteiden osasto, Helsingin yliopisto. https://wiki.helsinki.fi/download/attachments/243959824/Kumpula_ohje62016.pdf. Viimeksi tarkistettu 5. lokakuuta 2019.
- KNMI/ESA, 2011: What is the Dobson Unit (DU)? <http://www.temis.nl/general/dobsonunit.html>. Viimeksi tarkistettu 2. helmikuuta 2020.
- Lamsal, L. N., Martin, R. V., van Donkelaar, A., Steinbacher, M., Celarier, E. A., Bucsela, E., Dunlea, E. J. ja Pinto, J. P., 2008: Ground-level nitrogen dioxide concentrations inferred from the satellite-borne Ozone Monitoring Instrument. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **113**, D16308. doi:10.1029/2007JD009235.
- Leue, C., Wenig, M., Wagner, T., Klimm, O., Platt, U. ja Jahne, B., 2001: Quantitative analysis of NO_x emissions from Global Ozone Monitoring Experiment satellite image sequences. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **106**, 5493–5505. doi:10.1029/2000JD900572.
- Levelt, P. F., van den Oord, G. H. J., Hilsenrath, E., Leppelmeier, G. W. ja Bhartia, P. K., 2002: *OMI Algorithm Theoretical Basis Document, Volume IV: OMI Trace*

- Gas Algorithms*. National Aeronautics and Space Administration. ATBD-OMI-02, versio 2.0, <https://eospsso.gsfc.nasa.gov/sites/default/files/atbd/ATBD-OMI-04.pdf>. Viimeksi tarkistettu 26. huhtikuuta 2020.
- Loew, A., Bell, W., Brocca, L., Bulgin, C. E., Burdanowitz, J., Calbet, X., Donner, R. V., Ghent, D., Gruber, A., Kaminski, T., Kinzel, J., Klepp, C., Lambert, J.-C., Schaepman-Strub, G., Schröder, M. ja Verhoelst, T., 2017: Validation practices for satellite-based Earth observation data across communities. *Reviews of Geophysics*, **55**, 779–817. doi:10.1002/2017RG000562.
- Loots, E., Babić, L., Braak, R., Dierssen, W., Kissi-Ameyaw, J., Kleipool, Q., Le-loux, J., Ludewig, A., Rozemeijer, N., Smeets, J. ja Vacanti, G., 2017: *Algorithm theoretical basis document for the TROPOMI L01b data processor*. Royal Netherlands Meteorological Institute (KNMI). S5P-KNMI-L01B-0009-SD, CI-6480-ATBD, versio 8.0.0, <https://sentinel.esa.int/documents/247904/2476257/Sentinel-5P-TROPOMI-Level-1B-ATBD>. Viimeksi tarkistettu 25. huhtikuuta 2020.
- Loyola, D., Balzer, W., Aberle, B., Bittner, M., Kretschel, K., Mikusch, E., Muhle, H., Ruppert, T., Schmid, C., Slijkhuis, S., Spurr, R., Thomas, W., Wieland, T. ja Wolfmüller, M., 1997: Ground segment for ERS-2 GOME sensor at the German D-PAF. Teoksessa: *Third ERS Symposium on Space at the Service of Our Environment, Vols. II & III*, nide 414. Pariisi, Ranska, s. 591–596. http://wdc.dlr.de/sensors/gome/gdp4/loyola_1997.pdf. Viimeksi tarkistettu 11. maaliskuuta 2020.
- Mikkonen, S., Pitkänen, M. R. A., Nieminen, T., Lipponen, A., Isokääntä, S., Arola, A. ja Lehtinen, K. E. J., 2019: Technical note: Effects of uncertainties and number of data points on line fitting – a case study on new particle formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **19**, 12531–12543. doi:10.5194/acp-19-12531-2019.
- Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F.-M., Collins, W., Fuglestad, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.-F., Lee, D., Mendoza, B., Nakajima, T., Robock, A., Stephens, G., Takemura, T. ja Zhang, H., 2013: Anthropogenic and natural radiative forcing. Teoksessa: Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V. ja Midgley, P. M. (toim.): *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.

- Cambridge University Press, Cambridge, Yhdistynyt kuningaskunta, s. 659–740. doi:10.1017/CBO9781107415324.018.
- National Research Council, 1991: *Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution*. The National Academies Press, Washington D.C., Yhdysvallat, 500 s. doi:10.17226/1889.
- Palmer, P. I., Jacob, D. J., Chance, K., Martin, R. V., Spurr, R. J. D., Kurosu, T. P., Bey, I., Yantosca, R., Fiore, A. ja Li, Q. B., 2001: Air mass factor formulation for spectroscopic measurements from satellites: Application to formaldehyde retrievals from the Global Ozone Monitoring Experiment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **106**, 14539–14550. doi:10.1029/2000JD900772.
- Pandonia, 2019: Pandora #105 measurements. http://lb3.pandonia.net/FMI/Pandora105s1/L2/Pandora105s1_FMI_L2Tot_rnvs0p1-5.txt. Viimeksi tarkistettu 11. huhtikuuta 2020.
- Parrish, D. D. ja Fehsenfeld, F. C., 2000: Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors. *Atmospheric Environment*, **34**, 1921–1957. doi:10.1016/S1352-2310(99)00454-9.
- PGN, 2019: Pandonia Global Network. <https://www.pandonia-global-network.org>. Viimeksi tarkistettu 11. huhtikuuta 2020.
- Pisano, J. T., Drummond, J. W. ja Hastie, D. R., 1996: A lightweight NO₂ instrument for vertical height profiles. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, **13**, 400–406. doi:10.1175/1520-0426(1996)013<0400:ALNIFV>2.0.CO;2.
- Platt, U. ja Stutz, J., 2008: *Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications*. Physics of Earth and Space Environments. Springer-Verlag, Berliini, Saksa, 597 s. doi:10.1007/978-3-540-75776-4.
- S5P MPC, 2019: *Quarterly Validation Report of the Copernicus Sentinel-5 Precursor Operational Data Products #05: April 2018 – November 2019*. Sentinel-5 Precursor Mission Performance Centre. S5P-MPC-IASB-ROCVR-05.0.1-20191217, http://www.tropomi.eu/sites/default/files/files/publicS5P-MPC-IASB-ROCVR-05.0.1-20191217_FINAL.pdf. Viimeksi tarkistettu 25. huhtikuuta 2020.
- Samoli, E., Touloumi, G., Zanutti, A., Le Tertre, A., Schindler, C., Atkinson, R., Vonk, J., Rossi, G., Saez, M., Rabczenko, D., Schwartz, J. ja Katsouyanni, K.,

- 2003: Investigating the dose-response relation between air pollution and total mortality in the APHEA-2 multicity project. *Occupational and Environmental Medicine*, **60**, 977–982. doi:10.1136/oem.60.12.977.
- Seidel, D. J., Zhang, Y., Beljaars, A., Golaz, J.-C., Jacobson, A. R. ja Medeiros, B., 2012: Climatology of the planetary boundary layer over the continental United States and Europe. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **117**, D17106. doi:10.1029/2012JD018143.
- Seinfeld, J. H. ja Pandis, S. N., 2006: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Yhdysvallat, 1203 s., 2. painos.
- Stieb, D. M., Judek, S. ja Burnett, R. T., 2002: Meta-analysis of time-series studies of air pollution and mortality: Effects of gases and particles and the influence of cause of death, age, and season. *Journal of the Air & Waste Management Association*, **52**, 470–484. doi:10.1080/10473289.2002.10470794.
- Stockwell, W. R., Kuhns, H., Etyemezian, V., Green, M. C., Chow, J. C. ja Watson, J. G., 2003: The Treasure Valley secondary aerosol study II: modeling of the formation of inorganic secondary aerosols and precursors for southwestern Idaho. *Atmospheric Environment*, **37**, 525–534. doi:10.1016/S1352-2310(02)00895-6.
- Streets, D. G., Canty, T., Carmichael, G. R., de Foy, B., Dickerson, R. R., Duncan, B. N., Edwards, D. P., Haynes, J. A., Henze, D. K., Houyoux, M. R., Jacobi, D. J., Krotkov, N. A., Lamsal, L. N., Liu, Y., Lu, Z., Martini, R. V., Pfister, G. G., Pinder, R. W., Salawitch, R. J. ja Wechti, K. J., 2013: Emissions estimation from satellite retrievals: A review of current capability. *Atmospheric Environment*, **77**, 1011–1042. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.05.051.
- Stull, R. B., 1988: *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Alankomaat, 670 s. doi:10.1007/978-94-009-3027-8.
- Sundström, A.-M., Virta, H., Ialongo, I. ja Tamminen, J., 2020: *Satelliittihavaintojen hyödyntäminen ilmanlaadun seurannassa*. Raportteja – Rapporter – Reports 2020:1. Ilmatieteen laitos, Helsinki, Suomi, 52 s. doi:10.35614/isbn.9789523360983.
- SYKE ja MML, 2016: Ranta10 – rantaviiva 1:10 000 ja uomaverkosto. <http://metatieto.ymparisto.fi:8080/geoportal/catalog/search/resource/>

- details.page?uuid=%7BA40A94CB-4905-4489-9C03-52B6CE9F66CD%7D. Viimeksi tarkistettu 11. helmikuuta 2020.
- Touloumi, G., Katsouyanni, K., Zmirou, D., Schwartz, J., Spix, C., deLeon, A. P., Tobias, A., Quennel, P., Rabczenko, D., Bacharova, L., Bisanti, L., Vonk, J. M. ja Ponka, A., 1997: Short-term effects of ambient oxidant exposure on mortality: A combined analysis within the APHEA project. *American Journal of Epidemiology*, **146**, 177–185.
- Travis, K. R., Jacob, D. J., Fisher, J. A., Kim, P. S., Marais, E. A., Zhu, L., Yu, K., Miller, C. C., Yantosca, R. M., Sulprizio, M. P., Thompson, A. M., Wennberg, P. O., Crounse, J. D., St Clair, J. M., Cohen, R. C., Laughner, J. L., Dibb, J. E., Hall, S. R., Ullmann, K., Wolfe, G. M., Pollack, I. B., Peischl, J., Neuman, J. A. ja Zhou, X., 2016: Why do models overestimate surface ozone in the Southeast United States? *Atmospheric Chemistry and Physics*, **16**, 13561–13577. doi:10.5194/acp-16-13561-2016.
- TROPOMI, 2019: New and improved! <https://twitter.com/tropomi/status/1159107631216300032>. Viimeksi tarkistettu 7. maaliskuuta 2020.
- van Geffen, J. H. G. M., Eskes, H. J., Boersma, K. F., Maasakkers, J. D. ja Veefkind, J. P., 2019: *TROPOMI ATBD of the total and tropospheric NO₂ data products*. Royal Netherlands Meteorological Institute (KNMI). S5P-KNMI-L2-0005-RP, CI-7430-ATBD, versio 1.4.0, <https://sentinel.esa.int/documents/247904/2476257/Sentinel-5P-TROPOMI-ATBD-NO2-data-products>. Viimeksi tarkistettu 25. huhtikuuta 2020.
- Vandaele, A. C., Hermans, C., Simon, P. C., Carleer, M., Colin, R., Fally, S., Mérienne, M. F., Jenouvrier, A. ja Coquart, B., 1998: Measurements of the NO₂ absorption cross-section from 42 000 cm⁻¹ to 10 000 cm⁻¹ (238–1000 nm) at 220 K and 294 K. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, **59**, 171–184. doi:10.1016/S0022-4073(97)00168-4.
- Väylävirasto, 2019: Liikennemääräkartat koko maa vuosilta 2012–2019. <https://julkinen.vayla.fi/webgis-sovellukset/webgis/template.html?config=liikenne>. Viimeksi tarkistettu 19. huhtikuuta 2020.
- Veefkind, J. P., Aben, I., McMullan, K., Förster, H., de Vries, J., Otter, G., Claas, J., Eskes, H. J., de Haan, J. F., Kleipool, Q., van Weele, M., Hasekamp, O., Hoogeveen, R., Landgraf, J., Snel, R., Tol, P., Ingmann, P., Voors, R., Kruizinga, B.,

- Vink, R., Visser, H. ja Levelt, P. F., 2012: TROPOMI on the ESA Sentinel-5 Precursor: A GMES mission for global observations of the atmospheric composition for climate, air quality and ozone layer applications. *Remote Sensing of Environment*, **120**, 70–83. doi:10.1016/j.rse.2011.09.027.
- Wessel, P. ja Smith, W. H. F., 2017: A Global Self-consistent, Hierarchical, High-resolution Geography Database. <http://www.soest.hawaii.edu/pwessel/gshhg/>. Viimeksi tarkistettu 11. helmikuuta 2020.
- WHO, 2006: *Air quality guidelines. Global update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide*. Druckpartner Moser, Saksa, 484 s. http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/78638/E90038.pdf. Viimeksi tarkistettu 25. huhtikuuta 2020.
- Williams, J. E., Boersma, K. F., Le Sager, P. ja Verstraeten, W. W., 2017: The high-resolution version of TM5-MP for optimized satellite retrievals: description and validation. *Geoscientific Model Development*, **10**, 721–750. doi:10.5194/gmd-10-721-2017.
- Wu, C. ja Yu, J. Z., 2018: Evaluation of linear regression techniques for atmospheric applications: the importance of appropriate weighting. *Atmospheric Measurement Techniques*, **11**, 1233–1250. doi:10.5194/amt-11-1233-2018.
- York, D., Evensen, N. M., Martínez, M. L. ja Delgado, J. D. B., 2004: Unified equations for the slope, intercept, and standard errors of the best straight line. *American Journal of Physics*, **72**, 367–375. doi:10.1119/1.1632486.